

شیمی

سال سوم

آموزش متوسطهٔ عمومی

علوم تجربی - ریاضی و فیزیک

۲۵۷

بسم الله الرحمن الرحیم

شیمی

سال سوم

آموزش متوسطهٔ عمومی

علوم تجربی ـ ریاضی و فیزیک

پدید آورندگان :

مؤلفان : **منصور عابدینی** **مرتضی خلخالی** **کرامت‌الله مهربان**

کارشناس سازمان کتابهای درسی: **علی‌اکبر نوروزی**

صفحه‌پرداز : علی‌اصغر ظریفیان (سازمان کاوش)

چاپ از : چاپخانه صفا

۱۳۶۰



سخنی چند با همکاران گرامی

مقدمه‌ای بر هدفها و روشها

دگرگونیهای عظیمی‌که در بیست سال اخیر در کیفیت آموزش و پرورش جهان روی داده است، باز تابی است از نیازهای روز افزون و متغیر جوامع امروزی. گسترش تکنولوژی در کلیهٔ زمینه‌ها از یک‌سو و تغییرات پی‌درپی در شیوه‌های زندگی و روابط انسانی از سوی دیگر، مسائل فراوانی را به‌بار آورده‌است. در چنین شرایطی برنامه‌ها و روشهای آموزش سنتی یارای پاسخگویی به نیازها را نداشته واز همگامی با تحولات شگرف زندگی امروز باز می‌ماند.

در نیم‌قرن گذشته، رشد عظیم دانستنیها (پدیده‌ای که به انفجار دانش معروف شده است)، باعث افزایش روز افزون حجم برنامه‌ها و کتابهای درسی می‌شد و بیش از پیش مقامات آموزشی، معلمان و دانش آموزان را تحت فشار قرارمی‌داد. تلاش عظیم دانشمندان، محققان، روان‌شناسان و معلمان به این نتیجه رسید که تنها راه حل این مسائل، باز شناختن نیازها، هدفها، روشها و کاربرد مفاهیم جدید یادگیری است.

با کنار گذاشتن مفهوم قدیم یادگیری که بیشتر روی انتقال دادن انبوه معلومات به مغز دانش‌آموزان تأکید می‌کرد و با توجه به مفاهیم جدید "یادگیریهای رفتاری" در راه حل مسائل فردی و ملی در آموزش و پرورش گامهای بلندی برداشته شد. هم اکنون میزان یادگیری هرفرد رادرتوانایی و مهارت او در به‌کار بستن‌دانستنیها و اصول‌علمی هنگام‌قرارگرفتن درموقعیتهای جدید و برخورد با شرایط متغیر زندگی علمی و اجتماعی می‌دانند. با این ترتیب روش قدیمی و سنتی عرضه کردن واقعیتهای علمی (Scientific Facts) فراوان در کتابها و انتقال دادن فرمایشی و یک طرفه آنها به وسیلهٔ معلم و بالاخره به خاطر سپردن موقت آنها توسط دانش‌آموز وپس‌دادن‌آنهابه‌هنگام امتحان مورد نظر نیست زیرا عملاً" ارزش قابل توجهی نداشته وتغییر مؤثری در رفتار او از لحاظ طرز تفکر، کسب‌مهارتهاوپرورش نگرشها و معیارهای مطلوب علمی و اجتماعی به وجود نمی‌آورد.

طراحان برنامهٔ‌جدیدشیمی طی چهار سال تلاش و تحقیق گسترده خود در دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی درسی وزارت آموزش و پرورش و آگاهی از تلاشها، کامیابیها و ناکامیهای بسیاری از کشورهای‌جهان‌در امر آموزش علوم، همچنین مطالعهٔ انتشارات و توصیه‌های مجمع کشورهای اروپایی (OECD) دربارهٔ‌آموزش شیمی دبیرستانی و طرحهای‌آموزش علوم وابسته به انجمن معلمان علوم امریکا (NSF و NSTA) ، انجمنهای معلمان‌علوم و طراحان برنامه‌های نافیلد و

(School Councils) انگلستان، انتشارات مربوط به آموزش شیمی در کشور اتحاد جماهیر شوروی و بالاخره‌توصیهٔ سازمان یونسکو و گزارشهای آن دربارهٔ تلاشهای کشورهای در حال‌رشد و برنامه‌ریزیهای جدیدآنهااز جمله در افریقا و آسیا به این نتیجه رسیده‌اند که کلیهٔ کشورهای جهان پیشرفته و در حال پیشرفت در راه پاسخگویی به‌نیازهای علمی و اجتماعی خود، مسیر سنتی و توصیفی آموزش شیمی را کنار گذاشته‌اند.

با دوری جستن از بیان توصیفی واقعیتهای علمی فراوان مربوط به تک‌تک عناصر و حل مسائل عددی و وقت‌گیر متعدد که در چهار چوب نوعی شیمی تجزیه قدیمی استوار می‌باشد و مصداق واقعی در آزمایشگاه دبیرستانی دانش‌آموز یا کارگاه شغلی وحرفه‌ای آینده او ندارد، تحول بزرگی‌در جهت‌پرورش دیدعلمی و تفکر منطقی همچنین کسب مهارت در تجزیه و تحلیل یافته‌های محیطی و مشاهدات گوناگون، انجام دادن پیشگوییها و داوریهای صحیح و بالاخره فراگیری راه و رسم یادگیری و معلومات سازی به وجود آمده است.

طراحان برنامه و مؤلفان کتابهای شیمی با توجه به مسائل اجرایی و کلاسهای پر جمعیت فعلی در ایران همچنین در نظر گرفتن آرزوها و طرحهای توسعهٔ آینده و بالاخره کمک گرفتن‌از نیروی‌فکری دانش‌آموزان که همواره علاقه‌مند به درک علتها و درگیری شخصی در تعبیر وتفسیر رویدادها و انجام‌دادن داوریها می‌باشند، درصدد برآمدند که طرحی جهت تنظیم یک دورهٔ آموزش شیمی عمومی برای رشته‌های ریاضی ـ فیزیک و علوم تجربی تنظیم کنند. بدیهی است که چنین طرحی نمی‌تواند ترجمه یا اقتباس مستقیم از یک طرح خارجی که برای شرایط دیگری تنظیم شده است، باشد. هم‌اکنون طرحهای جدید آموزش علوم در جهان پیشرفته که بر اساس نیازها، هدفها و با تکیه بر روشهای نوین آموزش علوم تنظیم شده‌اند یادگیرنده را محور فعالیتهای آموزشی قرارداده و بر کسب مهارتها توسط خود دانش‌آموز تأکید می‌کنند.

بدیهی است که علاوه بر تفاوتهای فرهنگی، نسبت دانش‌آموزان به معلم در کلاسهای پر جمعیت‌فعلی‌ایران و کمبود فضای کافی برای فعالیت عملی مناسب همه دانش‌آموزان، از جمله عوامل مهمی است که مانع استفاده مستقیم از یک طرح پیشرفته خارجی می‌باشد. با توجه به چنین شرایطی و باآرزوی ایجاد تحول در امر آموزش و پرورش فرزندان خود، مقدمات تنظیم یک طرح ایرانی فراهم‌گردید که درحال‌حاضر ، به صورت یک دوره شیمی عمومی برای چهارسال متوسطه ارائه شده است . امید است که‌همواره‌این کتابها با همکاری دبیران گرامی تجدید نظر شوند و کتابهای راهنمای معلم ، نشریات جنبی ، نمونه پرسشهای هدف‌دار و نرم افزارهای آموزشی مربوط به آنها نیز به تدریج تنظیم و منتشر شود .

با توجه به اظهار نظرهای دبیران و ارزشیابی‌های انجام یافته ، اقدام به تجدید نظر برنامه‌های چهارساله شده بطوریکه قسمتی از مفاهیم شیمی از سالهای آخر متوسطه به سال‌های قبل که ظرفیت بیشتری داشته انتقال داده شده است .

برخی از ویژگیهای کتابهای جدید شیمی و روشهای آنها

علاوه بر هدفها و روشهای کلی مورد بحث که همواره در مد نظر بوده است، نکات زیرنیز در تنظیم این کتابها رعایت شده است:

۱ــ فلسفه و خط مشی اساسی کتابها بر اساس پرورش فکر، تحقیق دربارهٔ علتها و عدم ارائهٔ فرمایشی و بدون دلیل بسیاری از مفاهیم و واقعیتهای علمی استوار شده است.

۲ــ بیان هر مطلبی با مقدمه‌ای شروع می‌شود که درآن مسئله یا معمایی مطرح می‌شود ویا این که اهمیت فراگیری مطلب عنوان می‌گردد، تا ضمن تحریک حس کنجکاوی دانش‌آموز، او را به مطالعه و جستجوی پاسخ و تفسیر مناسب علاقه‌مند نماید.

۳ــ دانستنیها و مهارتهای مورد نیازبرای فراگیری هرمطلب جدید پیش از آغاز آن فراهم گردیده‌است. به همین دلیل ساختمان اتم و پیوند شیمیایی که اساسی‌ترین پیش نیاز علم شیمی می‌باشند در برنامهٔ سال دوم آمده است. برای آسان کردن مطلب، حداکثر استفاده از شکلها، تصاویر، نمودارها و اعدادبه‌عمل‌آمده تا دانش آموز از راه "تفکر شهودی"،تصور بهتری‌برای برخی مفاهیم مجرد داشته باشد.

۴ــ از انرژی یونیزاسیون عناصر به‌عنوان کلید راهنمای آسان برای کشف ساختمان اتم‌و پیشگویی برخی رفتار عناصر در اغلب فصول این کتابها استفاده شده است.

تحقیقات سازمانهای برنامه‌ریزی شیمی در سطح جهانی نشان می‌دهد که دانش‌آموز دبیرستانی از راه بررسی مجموعهٔ اعداد انرژی یونیزاسیون و مقایسه آنها خیلی آسانتر از راه بررسی‌طیف عناصر ودرگیری با مفاهیم‌مشکلترفیزیکی‌و اعدادکوانتایی به پیچیدگیهای‌ساختمان اتم می‌رسد. اضافه بر این، با مراجعه به اعداد انرژی یونیزاسیون هریک از گروههای عناصر می‌توان پیشگوییهای فراوانی دربارهٔ خواص تناوبی آنها انجام داد و بدینسان راه رهایی از حفظ کردن بسیاری از واقعیتهای علمی خسته کننده تأمین می‌گردد.

۵ــ به علت کمبود امکانات آزمایشگاهی، تاسرحد امکان از مشاهدات و مثالهای روزمره زندگی که دانش‌آموز با آنها آشنایی دارد، استفاده شده است.

۶ــ در تنظیم آزمایشها، تلاش فراوانی به عمل آمده که خیلی ساده باشند و با وسایل اولیهٔ ارزان قیمت، قابل اجرا باشند. دانش‌آموزان در بسیاری از موارد، با تدارک ساده‌ای، می‌توانند چنین آزمایشهایی را در منزل نیز انجام دهند.

۷ــ ضمن یادآور شدن اهمیت انجام دادن آزمایش و لزوم درگیری مستقیم دانش‌آموز با آن که راه صحیح‌جمع‌آوری مشاهدات و جستجوی نظامها یا پیشنهاد فرضیه‌ها و امتحان صحت آنها می‌باشد، طرح اغلب آزمایشها طوری است که هرگاه آزمایشی به علتی انجام نگیرد، لطمهٔ شدیدی به جریان فراگیری دانش‌آموز، وارد نمی‌شود. درصورتی که آزمایش بسیار ساده و حتی در منزل نیز قابل اجرا باشد، نتیجه‌گیری به عهدهٔ دانش‌آموز واگذار شده و هرگاه احتمال

اجرای آن کمتر باشد، سبک پرسشها و توضیحات داده شده طوری است که در مجموع به نتیجه‌گیری کلی کمک می‌نماید. بدیهی است که دبیر نیز می‌تواند نقش مهمی در بررسی و کمک در تفسیر و تعبیر نتایج آزمایش داشته باشد.

۸ـ از مهمترین‌نکات دیگر مورد توجه درگیر شدن دانش‌آموز با مسائل و معماهای زیادی است که خود با استفاده از نیروی‌فکری و مراجعه به چند جدول یا مأخذ و پیروی از روش علمی (که بتدریج با آن خو می‌گیرد) ، به آسانی آنها را حل کرده و در این راه اعتماد به نفس و ارزش بیشتری برای تواناییهای خود پیدا می‌کند. انعکاس مستقیم این موضوع روی افزایش علاقهٔ دانش‌آموزان به درس شیمی و معلم آن در چندین کلاس تجربی که برای امتحان این برنامه به کار رفته ،ثابت شده است.

۹ ـ تعداد مفاهیم کلی باتوجه به حجم کتاب، زیاد نبوده و در عوض فرصتهای فراوانی برای ذکر مثالها و بررسی مطالب به روش پرسش و پاسخ، اختصاص داده شده تا از درک عمیق‌و همه جانبهٔ آنها توسط دانش‌آموزان، اطمینان حاصل شود.

۱۰ـ پرسشهای فراوانی که برای هریک از مباحث و فصلها ترتیب داده شده در سطحی بالاتر از حافظه و به خاطر سپردن مطالب می‌باشد. اغلب پرسشها هدفهای یادگیری بالاتری را در سطح درک و فهم، کاربرد مفاهیم و روشها، تجزیه و تحلیل داده‌ها، فرضیه سازی و یا خلاقیت، تعقیب می‌نمایند.

۱۱ ـ در تشریح مطالب، حتی‌الامکان سعی شده که کتاب به صورت خود آموز درآید و بسیاری از بررسیها داستان‌وار و به صورت بحث و گفتگوی زنده با دانش‌آموزان باشد. بدین ترتیب دبیران محترم نیازی به جزوه گفتن پیدا نمی‌کنند و فرصت کافی برای بررسی‌های‌کلی و فعالیتهای عملی به‌دست می‌آورند.

۱۲ـ با وجود وقت محدودی که برای تألیف کتابها در اختیار بود، کوشش به عمل‌آمدتا از مثالهای گوناگون صنایع ملی استفاده شود ومثالهایی از ارتباط معلم با زندگی انسانی ارائه گردد.

۱۳ ـ طرح کلی برنامهٔ چهار سالهٔ شیمی نظام جدید متوسطه بدین‌صورت است که شیمی سال اول‌شامل یک‌دوره شناخت‌سادهٔ مواد ،مفاهیم اولیهٔ شیمی و فرمول‌نویسی می‌باشد .

برنامهٔ شیمی‌سال‌اول که‌حد واسط‌میان‌علوم دورهٔ راهنمائی وشیمی متوسطه است ، شامل آگاهی‌ازروش‌علمی و اصول‌مشکل‌گشایی همراه با آموختن مفاهیم‌اولیهٔ شیمی ازجمله فرمول‌نویسی و نامگذاری مواد می‌باشد . این بررسی‌ها بطور ساده و بدون استفاده از ساختمان الکترونی اتم صورت می‌گیرد .

در شیمی سالهای دوم و سوم ، یک دوره مفاهیم اساسی شیمی بر مبنای ساختمان‌الکترونی اتم و درک رابطه میان ساختمان مولکولی و خواص مواد بررسی می‌شود که حتی‌الامکان در جهت درک علتها و پیشنهاد فرضیه همچنین انجام دادن پیشگوییها و پرورش مهارتهای ذهنی و عملی

می‌باشد. بدیهی است که این بررسیها همراه با آزمایش، مشاهده و شناخت بیشتر برخی مواد شیمیایی است. برنامهٔ شیمی سال چهارم شامل بررسیهایی دربارهٔ برخی ترکیبهای معدنی و آلی می‌باشد.

برنامهٔ شیمی سال چهارم شامل کاربرد مفاهیم قبلی در انجام دادن برخی بررسیهای کلی دربارهٔ ترکیبهای معدنی و آلی می‌باشد. این بررسیها هرگز در جهت آموزش یک دوره شیمی توصیفی به سبک سنتی و مطالعهٔ انواع ترکیبهای معدنی و آلی نبوده بلکه بیشتر آموختن برخی اصول کلی با استفاده از مثالهایی در شیمی معدنی یا آلی می‌باشد.

۱۴ــ برای تأمین انگیزش بیشتر و جلب همکاری فکری دانش‌آموز در فرآیند یادگیری، روش قدیمی‌معرفی مستقیم‌یک مفهوم از راه‌تعریف و توضیح‌مقدماتی و سپس استشهاد به آزمایش یا مثال، کنار گذاشته شده و از روش "از مشاهده تا مفهوم" استفاده شده است. برای اجرای‌این روش، راههای گوناگونی پیشنهاد شده است که برخی یا همهٔ آنها برای رسیدن به هریک از مفاهیم به کار گرفته می‌شوند. یادآور شدن مشاهده‌های گوناگون دانش‌آموز از پدیده‌های‌روزمره زندگی و همچنین‌مشاهده‌مستقیم از آزمایشهای‌ساده‌ای که‌مطابق دستورالعمل کتاب درآزمایشگاه یا منزل انجام می‌دهد، مشاهده آزمایشهای نمایشی ساده‌ای که به‌وسیله دبیر در کلاس انجام می‌گیرد و بالاخره مشاهده گزارش آزمایش یا جدولهاو شکلهایی که در کتاب آمده است، همگی راههای گوناگونی‌هستند که دانش‌آموز را با صحنه یا مسئله‌ای روبرو می‌کنند و او را برای تعبیر و تفسیر آن و کشف نظامها تشویق می‌نمایند.

۱۵ــ منظور ازبررسی‌مفاهیم مربوطه‌به ثابت تفکیک اسیدها (K_A) و حاصل‌ضرب حلالیت (K_{sp}) در برنامهٔ شیمی سال سوم، حل مسائل عددی مربوط به غلظت مواد نبوده، بلکه هدف، استفاده از اعداد جدول برای مقایسهٔ کمی قوت دو اسید یا مقایسهٔ میزان حل شدن‌دو ماده است.

۱۶ــ در کتابهای شیمی نظام جدید به یادگیری رفتاری در زمینه‌های سه‌گانه پرورش فکر، پرورش ارزشهای انسانی و پرورش مهارتهای عملی توجه شده است.

مثالهایی از هدفهای یادگیری در این کتاب

چون آگاهی‌از نوع‌انتظارات مورد توجه در فعالیتهای یادگیری، اهمیت زیادی درمشخص کردن نوع مفاهیم و دانستنیها، همچنین روش ارائهٔ درس و روشن کردن چگونگی ارزشیابی‌کار دانش‌آموزان و یادگیریهای‌رفتاری آنان‌دارد، از اینرو به‌جاست‌نمونه‌هایی‌از انتظارات یادگیری را دراین‌کتاب‌در زمینه‌های‌سه‌گانه شناختی‌و ذهنی، پرورش‌ارزشها و نگرشهای مطلوب و بالاخره کسب مهارتهای عملی از نظر بگذرانیم:

الف ــ مثال یادگیری‌های رفتاری در قلمرو شناختی و ذهنی

۱ــ در سطح به خاطر سپردن : دانستنیهای مشخصی دربارهٔ برخی مطالب از قبیل ذکر برخی عوامل‌مؤثردرآلودگی‌محیط زیست ، جای فلوئور و سزیم درجدول تناوبی ، تعریف الکترونگاتیوی ، موارد کاربرد ترکیبات سدیم و بالاخره یادآور شدن نکات ایمنی در آزمایش با فلز سدیم .

۲ــ در سطح درک و فهم (یا تعبیر و تفسیر)

بررسی برخی روابط ساده علت و معلولی مانند افزایش شعاع اتم کلر هنگام تبدیل شدن به یون منفی ، رابطهٔ الکترونگاتیوی دوعنصر با میزان قطبی‌بودن پیوند میان اتمهای‌آن ، علت بالا بودن نقطهٔ جوش ترکیبهای یونی و علت عبور جریان الکتریسیته از فلزها و توجیه علت آزاد شدن گرما در یک واکنش گرمازا .

۳ ــ درسطحهای بالاتر کاربرد، تجزیه وتحلیل، خلاقیت و داوری

مثال یادگیریها در اینجا به ترتیب عبارتند از:

ذکر علت بالابودن نقطهٔ جوش H_2O و پایین بودن نقطهٔ جوش H_2S، چگونگی تهیهٔ برم از برمید پتاسیم ،محاسبه حجم گاز ئیدروژن حاصل از واکنش ۰/۲۳ گرم سدیم با آب ،بررسی عوامل متعدد مؤثر برتغییر خواص فلزی به غیر فلزی دریک دوره از جدول تناوبی، مقایسهٔ نقطه‌های ذوب و جوش چند ماده و پیشنهاد فرضیه‌ای برای بیان تغییرات نوع پیوند در آنها، استفاده‌از نمودار انرژی یونیزاسیون برای تعیین ترازهای فرعی انرژی دراتم و بالاخره پیشنهاد فرضیه‌های انواع پیوندهای شیمیایی با استفاده از جدول مشخصات فیزیکی مواد مختلف در فصل سوم و یا پیشنهاد رابطه قانون تعادل با استفاده از یافته‌های چند آزمایش و بررسی جدول اعداد مربوط به آنها .

ب ــ پرورش ارزشها، نگرشها و معیارهای مطلوب انسانی

ــ جلب توجه دانش‌آموز در لزوم عدم قضاوت سریع در برخورد با صحنه‌های زندگی و پرهیز از اظهار نظرها و داوری بر مبنای یک داده آزمایشی یا یک خبرو شایعه .برای مثال رسیدن به مفهوم انواع پیوندهای شیمیائی در فصل سوم پس از مطالعه نقطه‌های ذوب و جوش تعداد زیادی مواد صورت می‌گیرد و به یک یا دو ماده اکتفا نمی‌شود . همچنین رسیدن به رابطهٔ قانون تعادل در فصل پنجم بر اساس تحقیق در نتایج پنج آزمایش برنامه‌ریزی شده صورت گرفته‌است .

ــ جلب توجه دانش‌آموزان به محدودیتها و عدم قطعیتها درهر نظام و قاعده‌ای و ایجاد آمادگی برای پذیرفتن وجود برخی استثناهاوناهماهنگیها ــ مثال آن برخورد با مواردا ستثنایی درخواص تناوبی عناصر ، همچنین تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر یک گروه و امکان حل شدن جزئی شیشه درآب ، وجود یک و یا چند مورد استثنایی مانع از استفاده از یک فرضیهٔ صحیح

نمی‌شود . برای توجیه این محدودیتها نیز به انجام تحقیق و پیشنهاد فرضیه‌های جدید می‌پردازیم .

— جلب توجه دانش‌آموزان به خطرات آلودگی محیط زیست و پرورش نگرش مطلوب نسبت به پاک‌سازی آن و علاقمند شدن به همکاری در اجرای مقررات حفاظت منابع محیطی .

— پرورش روح همکاری گروهی میان دانش‌آموزان . مثال آن همکاری دانش‌آموزان در انجام دادن آزمایشهای مربوط به سرعت واکنشها و مقایسهٔ نتایج بدست آمده بوسیلهٔ گروههای مختلف به‌منظور رسیدن به یک نظام و نتیجهٔ کلی .

— ارج و اعتبار قائل شدن به کار و کوشش دانشمندان و تلاش آنان برای پیشرفت دانش بشری و تأمین رفاه انسانی، مثال آن شرح حال پاولینگ و بیان نقش شیمی‌دانان در زندگی انسانی.

— ارج و اعتبار قائل‌شدن برای کوشش و تلاش برخی سازمانهای ملی در راه پاک‌سازی محیط زیست و استفاده از گازهای نفتی برای ساختن انواع فرآورده‌های پتروشیمی در کشور . در این برنامه ، مانند نتیجه‌گیریهای حاصل از آزمایش شمع مربوط به برنامهٔ سال اول ، این هدف مهم تعقیب می‌شود که دانش‌آموز به جمع‌آوری گزارشهای علمی توجه کند و آنها را با استنباطهای خود و دیگران نیامیزد . تشخیص مشاهده‌های عینی از استنباطها و اظهار نظرهای شخصی یا شایعات ، نخستین گام در راه فرضیه‌سازی و داوریهای صحیح است .

پ — مثال یادگیریهای رفتاری در قلمرو پرورش مهارتهای عملی

— کسب‌مهارت درکارکردن با برخی مواد شیمیایی و توجه به‌نکات ایمنی مانند کارکردن با فلز سدیم، آتش زدن ئیدروژن و رقیق کردن اسیدسولفوریک غلیظ.

— ثبت‌دقیق نتایج‌آزمایشها و مشاهده‌ها به منظور جستجوی نظام و پیشنهاد فرضیه. مانند ثبت نتایج آزمایشهای کات کبود و تجزیه آن به‌وسیله حرارت.

— سوار کردن دستگاهها و ابزار آزمایشگاهی و کارکردن صحیح با آنها.

بدیهی است که یادگیری معمولی دانش‌آموزان ترکیب و تلفیقی از هدفهای تشریح شده فوق می‌باشد. طرح پرسشهای هدف‌دار و ارزشیابی از یادگیریهای دانش‌آموزان نیز از مرز محفوظات گذشته و شامل هدفهای گوناگون در سطحهای مختلف و زمینه‌های سه‌گانه فوق می‌شود.

آرزومندیم که تلاشی محرک، جالب و پاداش‌دهنده باشد. همکاری و اظهار نظر و ارائه هرگونه پیشنهاد و اصلاحی در فعالیتهای تجدید نظر و تکمیل این طرح اثر به سزایی خواهد داشت.

مقدمه برای دانش‌آموزان عزیز

برنامه شیمی امسال شما، شامل مجموعه جالبی از دانستنیها، مفاهیم و اصول شیمیایی همچنین روشهای رسیدن به‌آنها می‌باشد. با بررسی این برنامه مهارتهای زیادی دربارهٔ چگونگی استفاده ازمشاهده‌های روزمره و آزمایشهای ساده برای رسیدن به مفاهیم مهم شیمی به دست می‌آورید. با اصول‌مشاهده علمی و ثبت و بررسی نتایج آنها آشنا می‌شوید. به‌روش مقایسه یافته‌ها و کشف نظامها یا پیشنهاد فرضیه‌ها آگاهی می‌یابید و بالاخره به لزوم امتحان فرضیه‌ها و چگونگی داوری و تشخیص فرضیه‌های صحیح از غلط یا خوب از بد پی می‌برید.

برای رسیدن به مفاهیم این برنامه راه و رسم دانشمندان را طی می‌کنید و فرصتهایی جهت بررسی منطقی مسائل مطرح شده پیدا خواهید کرد. با بررسی ارتباط شیمی و مفاهیم آن با زندگی روزمره و اقتصاد ملی به اهمیت دانستنیهای‌این علم و روشهای آن در زندگی خود پی می‌برید.

امید است گام نهادن در این راه همراه با پرورش ارزشها و کسب معیارهای انسانی و نگرشهای مطلوب‌تری نسبت به محیط زیست و زندگی باشد. لذت وپاداشی را که از راه تحقیق‌و استدلال شخصی و کشف نظامها و انجام پیشگوییهای علمی به دست می‌آورید، هم شما را از قید به خاطر سپردن بسیاری از واقعیتهای علمی رها می‌سازد و هم اعتماد به‌نفس‌واعتقاد به توانایی‌های فردی شما را می‌افزاید و مشوق خوبی برای بررسی کامل و عمیق این درس و به کار بستن روشهای علمی آن در زندگی می‌باشد.

در این بررسی‌ها پی خواهید برد که دانش هرشخصی به مقدار دانستنیها و محفوظات او بستگی نداشته بلکه به مهارت او در به کار بستن دانستنیها هنگام نیاز و برخورد با مسائل علمی و زندگی مربوط است.

با توجه‌به اصل‌محدودیت در قلمرو فرضیه‌های علمی و وجود استثناها در نظامهای علمی پی خواهید برد که امکانات انسانی در پاسخ دادن به کلیهٔ پرسشها محدود بوده و همواره نیازمند به تحقیق، مطالعه و انجام دادن تعبیر و تفسیرها و پیشنهاد فرضیه‌های تازه‌ایست.

بدیهی است که انتظار شما از دبیر خود دراین راه علمی، در حد یک دائرة‌المعارف‌و تحویل دهنده دائمی معلومات نخواهدبود بلکه بیشتر متوجه کسب راهنمایی، آموختن چگونگی یادگیری و نحوه استفاده از مشاهده‌ها، جدولها و منابع گوناگون برای رسیدن به مفاهیم‌آن خواهد شد.

فصل ۱

محلولها و تعادلهای یونی

۱- پیش‌گفتار

می‌دانید که بیشتر واکنشهای شیمیایی در صنعت و در آزمایشگاه و همچنین دربدن موجودات زنده در محلول صورت می‌گیرد. ازدورهٔ راهنمایی به یاد دارید که اگرجوش‌شیرین و جوهر لیمو را که هردو جامد هستند، باهم مخلوط کنیم، واکنشی انجام‌نمی‌شود ولی‌وقتی‌آنها را در آب بریزیم بریکدیگر اثر می‌کنند.

آن دسته از مواد غذایی نیز که به صورت محلول نیستند، پس از خورده شدن در مرحلهٔ هضم، به صورت محلول درمی‌آیندتا قابل جذب شوند. گیاه نیز موادغذایی موردنیاز خود را به صورت محلول جذب می‌کند.

آب دریاها، دریاچه‌ها، رودخانه‌هاو چشمه‌ها حتی‌هوایی که تنفس می‌کنیم همه به صورت محلول هستند.

رودخانه‌ها در مسیر خودمواد را حل کرده و باعث فرسایش قشر سطحی زمین می‌شوند. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که ما، در جهانی از محلولها زندگی می‌کنیم.



می‌دانید که محلول حالت خاصی از مخلوط است که درآن ذرات‌ماده حل شدنی به صورت کوچکترین جزء ممکن، به طور یکنواخت در حلال پراکنده شده‌اند. پس می‌توان گفت که محلول یک مخلوط همگن (یکنواخت) است. به‌این معنی که وقتی شکریا نمک طعام را درآب حل می‌کنید، حتی به‌کمک میکروسکوپ هم نمی‌توانید وجود ذرات شکر یا نمک را در آب تشخیص دهید. ذرات مادهٔ حل شدنی ممکن است‌به صورت مولکول (مانند شکر) یا به صورت یون (مانندنمک طعام) در آب پخش شوند. حال‌ببینیم چه عامل یا عواملی باعث حل شدن مواد در یکدیگر می‌شوند. و خواص محلول موادگوناگون از چه قرار است؟ بررسی ما دراین فصل هم شامل جنبه‌های کیفی خواص محلولهاو همچنین جنبه‌های کمّی و محاسبهٔ غلظت مواد در آنها می‌باشد.

۲ـ علت حل‌شدن مواد در یکدیگر

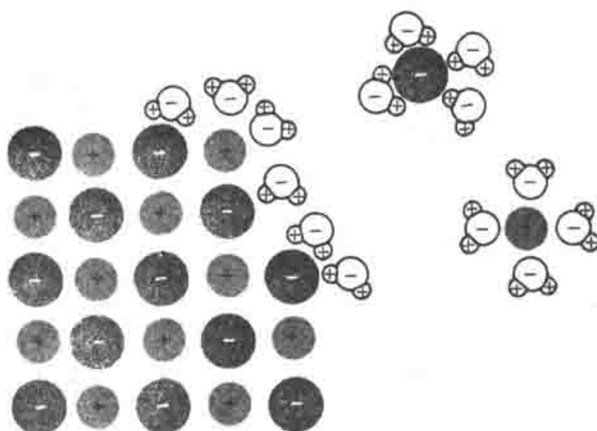
باتوجه به دانستنیهای شما دربارهٔ پیوندهای شیمیایی، می‌توان حل شدن یک ماده را در مادهٔ دیگر بر اساس نوع پیوندهای آنها توضیح داد. مثلا" حل شدن نمک‌طعام را در آب مورد مطالعه قرار می‌دهیم. بلورهای نمک طعام $NaCl$ از یونهای Na^+ و Cl^- با یک آرایش منظم تشکیل شده است.

به طوری که می‌دانید آب‌از مولکولهای قطبی تشکیل یافته که دارای سر مثبت و سر منفی می‌باشند. این مولکولها با پیوندهای ئیدروژنی[1] به یکدیگر متصل هستند. وقتی که بلور نمک طعام در آب قرار گیرد، سر منفی مولکول آب متوجه یون سدیم و سر مثبت آن متوجه یون کلرید می‌گردد و با این عمل شبکهٔ بلوری نمک طعام در هم می‌ریزد و یونهای مثبت و منفی آن در محلول پراکنده می‌شوند.

بنابراین می‌توان گفت که نیروهای الکتریکی دیگری که میان مولکولهای آب و یونهای موجود در نمک (نیروهای الکتریکی قطبی ــ یونی) پدید آمده است، بر نیرویی که یونها را در حالت‌بلوربه هم متصل نگه می‌داشت، برتری پیداکرده وبه همین علت باعث درهم شکستن شبکهٔ بلورشده است.

چنان‌که در شکل ملاحظه می‌کنید هریک از یونها به‌وسیلهٔ تعدادی مولکولهای آب احاطه می‌شوند.این عمل ئیدراسیون یونها (Ion Hydration) نامیده می‌شود. درسال گذشته

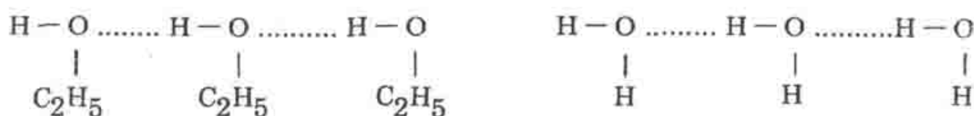
۱ــ در سال گذشته در فصل پیوندها برای علت توجیه بالا بودن نقطهٔ جوش H_2O نسبت به H_2S که اولی مایع و دومی گازی شکل است توضیح دادیم که بین ئیدروژن یک مولکول آب و اکسیژن مولکول دیگر آب، پیوندخاصی به وجود می‌آید. این نوع‌پیوند که بین‌ئیدروژن و عناصر الکترونگاتیو قوی (اکسیژن، فلوئور و نیتروژن) تشکیل می‌شود پیوند ئیدروژنی نام دارد. برای اطلاع بیشتر به فصل پیوندها در کتاب سال دوم مراجعه کنید.



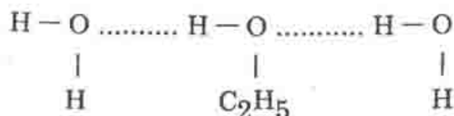
دیدید که از ریختن آب بر روی سولفات‌مس‌بی‌آب و سفیدرنگ گرما تولید می‌گردد و سولفات مس آبی‌رنگ می‌شود. تولید گرما به علت ئیدراسیون هریک از یونهای مس و یونهای سولفات است. تغییرات انرژی به‌هنگام ئیدراسیون و احاطهٔ یونها توسط مولکولهای آب، گاهی مانند سولفات مس کاملاً محسوس است و زمانی باید آنها را به‌وسیلهٔ دستگاههای مناسبی تشخیص داد. هریک از یونها را که به وسیلهٔ مولکولهای آب احاطه شده است، یون ئیدراته می‌نامند و برای مشخص شدن، در کنار آن کلمه (آبی[1]) می‌نویسند. مانند (آبی)Na^{+}و (آبی)SO_4^{2-}

۳ـ نقش پیوند ئیدروژنی در حل شدن مواد

اگرکمی الکل معمولی C_2H_5OH را در آب بریزیم، حل می‌شود. چون در الکل نیز مانند آب بین مولکولها پیوندئیدروژنی وجوددارد، وقتی که الکل را درآب می‌ریزیم، بین مولکولهای الکل (مادهٔ حل شدنی) و مولکولهای آب (حلال) پیوندهای ئیدروژنی جدیدی



الف ـ پیوند ئیدروژنی میان مولکولهای آب   ب ـ پیوند ئیدروژنی میان مولکولهای الکل



پ ـ پیوندهای ئیدروژنی جدید
میان مولکولهای آب و الکل

۱ـ در انگلیسی به جای کلمه (آبی) از (aq) که مخفف کلمه (aqueous) است، استفاده می‌کنند. مانند $Na^{+}(aq)$ و $SO_4^{2-}(aq)$

تشکیل می‌گردد. پیوندهای جدید هم از پیوندهای ئیدروژنی موجودمیان مولکولهای آب و هم از پیوندهای ئیدروژنی موجود میان مولکولهای الکل قویتر است و درنتیجه مولکولهای‌الکل در آب پراکنده می‌شوند.

۴- چرا اغلب مواد غیر قطبی درآب حل نمی‌شوند؟

علت حل‌شدن‌نمک‌طعام‌رادرآب اثر متقابل‌دوقطبی مولکولهای آب و یونهای‌مثبت ومنفی موجود در نمک طعام دانستیم. حل شدن الکل معمولی را در آب نیز با تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای آب و مولکولهای این مواد توضیح دادیم. حال ببینیم که چرا موادی مانند متان (CH_4) و ترا کلرید کربن (CCl_4) که از مولکولهای کووالانسی تشکیل شده‌اند و دوقطبی نیستند، در آب حل نمی‌شوند. می‌دانیم که بین مولکولهای این مواد در حالت مایع فقط نیروهای جاذبهٔ ضعیف واندروالسی[1] وجود دارد و این قبیل مولکولها دوقطبی دائمی ندارند. در نتیجه بین مولکول آنها و مولکولهای دوقطبی آب نیروی جاذبهٔ قابل توجهی نمی‌تواند وجود داشته باشد و این مواد در آب نامحلول هستند.

هـ- چه نوع حلالی برای حل‌کردن مواد غیرقطبی مناسب است؟

آزمایش ــ در یک لولهٔ آزمایش در حدود ۲ سانتیمتر مکعب آب بریزید و یک تکهٔ کوچک بلور ید را در آن بیندازید. مدتی آن را به شدت تکان دهید تا آب به رنگ زرد درآید. برای جداکردن مایع از ید باقیمانده، محلول را دریک لولهٔ آزمایش دیگر بریزید ودر حدود یک

۱ــ همان‌طوری‌که در برنامهٔ شیمی سال دوم آمده است، نیروهای واندروالسی را معمولاً نتیجهٔ پیدایش دو قطبهای موقت در مولکولها می‌دانند. به عنوان مثال، شکل زیر نشان‌دهندهٔ پیدایش دو قطبی موقت در دو اتم هلیم است که به اندازهٔ کافی به یکدیگر نزدیک شده‌اند (مثلاً در هلیم جامد).

علت پیدایش دو قطبیهای موقت را می‌توان نتیجهٔ تأثیر هستهٔ اتم اول بر الکترونهای اتم دیگر و بالعکس، همچنین‌جابه‌جا شدن و گردش الکترونها، جنبش دائم مولکولها و برخورد آنها با یکدیگر دانست.

باید توجه داشت که نیروهای واندروالسی بین ذرات تشکیل‌دهندهٔ کلیهٔ مواد در حالت جامد و مایع وجود دارد ولی اثر این نیروها هنگامی قابل ملاحظه است، که نیروهای قویتر مربوط به پیوندهای یونی، ئیدروژنی، کووالانسی و ....، وجود نداشته‌باشد. (برای مثال،اثر این نیروهای ضعیف در ساختمان بلور ید که از مولکولهای غیر قطبی I_2 تشکیل یافته است، محسوس می‌باشد. حرارت بسیار کم باعث درهم شکستن این نیروها شده و ید جامد به صورت بخارات بنفش رنگ تصعید می‌شود.)

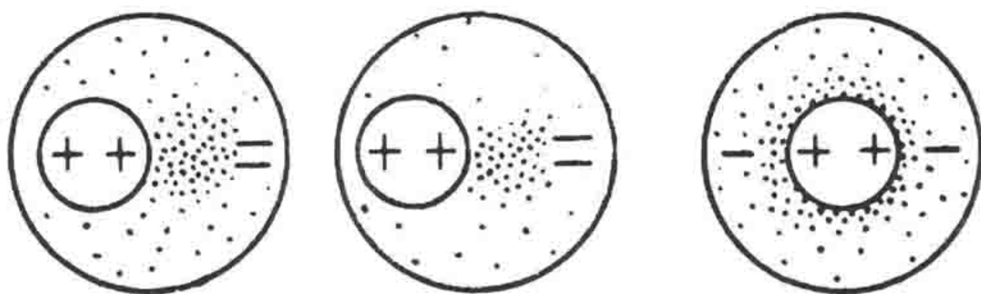
←

سانتیمترمکعب تتراکلریدکربن به این محلول اضافه کنید و به شدت هم بزنید. چند دقیقه‌صبر کنید تا لایهٔ تتراکلریدکربن در ته لولهٔ آزمایش جمع شود. آیااین لایه تغییر رنگ داده‌است؟ آیا می‌توان‌نتیجه گرفت که قابلیت حل شدن ید در تتراکلریدکربن بیشتر از قابلیت حل شدن آن در آب است؟

حال‌ببینیم چگونه می‌توان علت این امر را توضیح داد. می‌دانید که بین مولکولهای ید نیروهای جاذبهٔ ضعیف واندروالسی وجود دارد.همچنین نیروهای بین مولکولی در تترا- کلرید کربن نیز از نوع واندروالسی است. چون نیروهای بین مولکولی در مادهٔ حل شدنی و در حلال هردو کم است، پس مولکولهای مادهٔ حل شدنی می‌توانند در حلال حل شوند. با توجه به مثالهای فوق می‌توان گفت‌که " موادیونی مانند نمک طعام ومواد قطبی مانند الکل معمولا" در حلالهای‌قطبی‌مانند آب حل می‌شوند و مواد غیرقطبی مانند ید نیز می‌توانند درحلالهای غیرقطبی مانند تتراکلریدکربن حل‌شوند".

پرسش- هرگاه بدانید که مولکولهای نفت قطبی نیستند، آیا پیش بینی می‌کنید که گاز متان در نفت حل شود؟ آیا دانستنیهای شما دربارهٔ نفت خام و چاههای نفتی این پیش بینی را تأیید می‌کند؟

حال که با چگونگی حل شدن مواد آشنا شدیم. ببینیم که حل شدن مواد در حلالها به‌ویژه آب چه اثری بر رفتار آنها و بر خواص کلی محلول دارد؟ بررسی خود را با رفتار محلولها نسبت به جریان برق آغاز می‌کنیم.



الف - اتم هلیم در حالت معمولی از لحاظ بار الکتریکی متقارن است.

ب - نزدیک شدن دو اتم هلیم برای یک لحظهٔ کوتاه و پیدایش اختلاف موقت در تراکم ابر الکترونی در دوسوی آنها

محلولهای الکترولیت وغیر الکترولیت

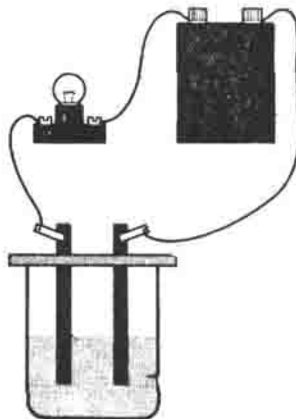
آزمایش ــ ابزار ومواد موردنیاز: بشر، باطری ۱۲ ولـــت (۳ پیـل کتابی مناسب است)، لامپ کوچک (لامپدوچرخه) باسرپیچ، الکترودهای زغالی، سیم رابط، محلول چند مادهٔ شیمیایی مطابق جدول زیر

محلول	شدت روشنایی چراغ		
	روشنایی زیاد	روشنایی کم	خاموشی
آب			
محلول نمك طعام (NaCl)			
محلول سولفات مس ($CuSO_4$)			
محلول اسید کلریدریك (HCl)			
محلول سود سوزآور (NaOH)			
محلول اسید استیك یاجوهرسرکه (CH_3COOH)			
محلول آب آهك			
الکل معمولی			
محلول قند			

برای آزمایش رسانایی الکتریکی محلول موادگوناگون مداری مطابق شکل ترتیب دهید. الکترودهای زغالی را در دوسوراخ تعبیه شده دریک تکه مقوا فرو برید تافاصلهٔ میان آنها در طول آزمایش ثابت بماند.

هریک از محلولهارا در بشر بریزید ومیزان روشنایی لامپ را در جدول یادداشت کنید.

محلولی که جریان‌الکتریسیته را به خوبی از خود عبور می‌دهد و روشنایی زیاد در لامپ پدید می‌آورد، الکترولیت قوی نامیده می‌شود. محلولی که رسانای جریان برق نیست، غیر الکترولیت و بالاخره محلولی که تا اندازهٔ کمی جریان الکتریسیته‌را عبور می‌دهد الکترولیت ضعیف می‌دانیم.



یک آزمایش تحقیقی : مقایسهٔ خواص محلول HCl درآب و محلول HCl در تولوئن[1].

اگر آزمایش رسانایی الکتریکی را با کلرید ئیدروژن مایع انجام دهیم مشاهده می‌کنیم‌که این ماده رسانای جریان برق نیست. ولی چنان که دیدید محلول HCl درآب به خوبی جریان برق را از خود عبورمی‌دهد. هرگاه گازHClرادریک حلال آلی مانند تولوئن حل کنیم می‌بینیم که محلول حاصل رسانای جریان الکتریسیته نیست.

درجدول زیر خواص محلول کلرید ئیدروژن در آب و محلول آن در تولوئن مقایسه شده است.

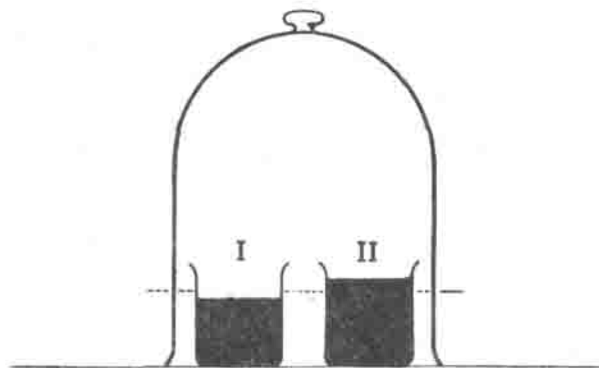
یک آزمایش تحقیقی : مقایسهٔ خواص محلول

	خواص	محلول‌کلریدئیدروژن‌در آب	محلول‌کلریدئیدروژن درتولوئن
۱	رسانایی‌جریان‌الکتریسیته	رسانا	نارسانا
۲	اثر بر معرفهای رنگی	تورنسل را قرمز می‌کند	برتورنسل اثری ندارد
۳	اثربرکربنات‌کلسیم (سنگ‌مرمر)	گاز دی‌اکسیدکربن تولید می‌کند	اثری ندارد
۴	اثر بر منیزیم	گاز ئیدروژن تولید می‌کند	اثری ندارد
۵	تغییرات گرمایی	درضمن حل‌شدن گرما تولید می‌شود	گرمای محسوسی تولید نمی‌کند

آزمایشهای فوق نشان می‌دهد که حل شدن HCl در آب ، با حل شدن آن در تولوئن تفاوت محسوسی دارد .

ملاحظه کردیدکه حل شدن برخی از مواد در آب باعث پیدایش خواص جالب توجهی، از آن جمله رسانایی الکتریکی محلول می‌شود. حال به مطالعهٔ برخی خواص دیگر محلولها می‌پردازیم.

۱– تولوئن $C_6H_5CH_3$ نوعی مادهٔ آلی است که در سال آینده با خواص آن آشنا خواهید شد.



۶ـ تأثیر مادهٔ حل شدنی بر روی فشار بخار

اگر مطابق شکل فوق، در زیر یک سرپوش دو ظرف، یکی محتوی آب خالص (بشر شمارهٔ ۱) و دیگری محتوی محلول شکر در آب (بشر شمارهٔ ۲) قرار دهید. ملاحظه خواهید کرد که پس از مدتی سطح آب خالص پایین‌تر آمده و سطح محلول آب و قند بالاتر رفته‌است. آیا میتوانید علت را توضیح دهید؟ به‌نظرشما سرعت تبخیر درکدام‌ظرف بیشتر است؟ سرعت تبدیل شدن به مایع چطور؟ میدانید که در روزهای سرد زمستان، آب سطحی رودخانه‌ها یخ میزند ولی آب دریاچه‌ها و دریاها که محتوی نمک است منجمد نمی‌شود. همچنین میدانید که افزایش شیر و شکر به آب باعث‌پائین‌رفتن نقطه انجماد مخلوط میشود و برای تهیه بستنی ازاین مخلوط باید آن را به‌شدت سرد کرد. برای سرد کردن این مخلوط از مخلوط یخ و نمک استفاده می‌کنند تا دما را به پائین‌تر از صفر برسانند.

رائول دانشمند فرانسوی نشان داد که نزول نقطهٔ انجماد یا صعود نقطهٔ جوش به عدهٔ ذراتی از مادهٔ حل شدنی که در مقدار معینی از مایع موجود است، بستگی دارد، به‌بیان‌دیگر یک مول شکر (با جرم مولکولی ۳۴۲) در هزار گرم آب[1] نقطهٔ انجماد آب را ۱/۸۶ درجهٔ سانتیگراد پایین می‌برد و با حل کردن یک مول[2] الکل (با جرم مولکولی ۴۶) در هزار گرم آب‌نیز نزول نقطهٔ انجماد همین مقدار خواهد بود.

پرسش ــ احتمالا" شنیده‌اید که پختن تخم‌مرغ در آب جوش در کوهستانها طولانی‌تر است علت را بیان کنید. آیا ممکن است با افزودن نمک به آب این اشکال را برطرف کرد؟ چرا؟

یک موضوع تحقیقی: اگر به جای محلولهای شکر، الکل و یا گلیسرین که غیر الکترولیت هستند، نزول نقطهٔ انجماد محلولهای یک‌مولال موادی مانند کلریدسدیم

---

۱ ــ مطابق تعریف، این محلول، محلول یک مولال شکر نامیده می‌شود.

۲ ــ می‌دانید که تعداد مولکولهای شکر یا الکل که در یک‌مول از این دو ماده وجوددارد یکسان است.

(NaCl)، کلریدکلسیم ($CaCl_2$)، ئیدروکسیدسدیم (NaOH)و اسید استیک (CH_3COOH) رابررسی کنیم، مشاهده می‌کنیم که این مواد نقطهٔ انجماد آب را بیشتراز مواد غیر الکترولیت کاهش می‌دهند. آرنیوس دانشمند سوئدی برای توجیه چنین پدیده‌هایی تلاشهای فراوان و پیگیری کرد که در اینجا ضمن بیان داستان کارهای علمی و روش تحقیقی او، پاسخ بسیاری از پرسشهارا که در نتیجهٔ آزمایشها و مطالعهٔ مطالب این فصل در ذهن شماجای گرفته و نتوانسته‌اید به‌آنها پاسخ دهید، پیدا می‌کنید.

در سال ۱۸۷۶ یک دانش‌آموز دبیرستانی در کشور سوئد به نام سوانت آرنیوس مشغول مطالعه و انجام آزمایشهای تحقیقی بر روی محلولها بود. وی می‌کوشید تا رفتار محلولها را در اثرعبورجریان الکتریسیته بررسی کند. او متوجه شده بود که بعضی از محلولها جریان الکتریسیته را از خود عبور می‌دهند و برخی دیگر رسانای جریان الکتریسیته نیستند.آرنیوس نه‌می‌توانست علت عبور جریان را بیان کند و نه قادر بود توضیح دهد که وقتی جریان الکتریسیته ازمحلولی عبور می‌کند چه اتفاقی می‌افتد. معلمان وی نیز قادر نبودند به او کمکی بنمایند زیرا در آن زمان هیچ نظریهٔ مورد قبولی دراین مورد وجود نداشت.



آرنیوس
(Svante Arhenius)

آرنیوس برای آموختن شیمی و ادامهٔ تحقیق بر روی این پدیده‌ها به دانشگاه اوپسالا (Upsala) رفت و پس‌از فارغ‌التحصیل‌شدن‌از آنجا تحقیقات خودرا در دانشگاه استکهلم ادامه داد.او در آنجا تصمیم گرفت که به‌عنوان پایان‌نامهٔ خود "چگونگی عبورجریان‌الکتریسیته از محلولها" را انتخاب کند. خلاصهٔ تلاشها و روش کار آرنیوس به قرار زیر بود:

مرحلهٔ اول ـ جمع‌آوری اطلاعات دربارهٔ محلولها

به عنوان‌مقدمهٔ کار، آرنیوس‌شروع به جمع‌آوری اطلاعات و کارهای انجام شده به‌وسیلهٔ سایر شیمی‌دانان در مورد محلولها کرد. او مطالب مربوط به تأثیر غلظت‌محلولها را برروی پایین آمدن نقطهٔ انجماد مورد مطالعه قرارداد. وی همچنین شخصاً" از بسیاری از محلولها

جریان الکتریسیته را عبور داد و نتیجه گرفت که غلظت محلولها نیز همانند نوع آنها در قابلیت‌هدایت‌الکتریکی‌موء ثراست. پس‌از بررسیهای زیاد اطلاعات به دست آمده را در جدولی مانند جدول زیر ثبت کرد.

جدول‌نقطهٔ انجمادو رسانایی الکتریکی‌چندمحلول

مقدارمادهٔ حل‌شده در ۱۰۰۰گرم‌آب	نام‌وفرمول‌مادهٔ حل‌شده	نقطهٔ انجماد تقریبی‌محلول	رسانایی الکتریکی
۳۴۲ گرم = ۱ مول	شکر	۱/۸۶–	نارسانا
۴۶ " = ۱ "	الکل معمولی	۱/۸۶–	"
۹۲ " = ۱ "	گلیسرین	۱/۸۶–	"
۵۸/۵ گرم = ۱ مول	کلرید سدیم $NaCl$	۳/۶–	رسانای خوب
۱۱۱ " = ۱ "	کلرید کلسیم $CaCl_2$	۴/۸–	" "
۱۲۰ " = ۱ "	سولفات منیزیم $MgSO_4$	۲/۵–	" "
۴۰ " = ۱ "	ئیدروکسید سدیم $NaOH$	۳/۵–	" "
۳۶/۵ " = ۱ "	اسید کلریدریک HCl	۳/۵–	" "
۳۵ گرم = ۱ مول	ئیدروکسید امونیم NH_4OH	۲–	رسانای ضعیف
۶۰ " = ۱ "	اسید استیک CH_3COOH	۲–	" "

بدیهی‌است‌که‌آرنیوس کارهای دیگر انجام شده به وسیلهٔ سایر دانشمندان را از نظر دور نداشت برای مثال به نکات زیر نیز آگاهی و توجه داشت:

۱ـ پایین آمدن نقطهٔ انجماد محلول به تعداد ذرات مادهٔ حل شده مربوط است نه به نوع آنها. یک مولکول شکر درست به اندازهٔ یک مولکول الکل در پایین آوردن نقطهٔ انجماد مؤثر است. و ۵ مولکول شکر درست ۵ برابر یک مولکول الکل نقطهٔ انجماد را پایین می‌آورد.

۲ـ دریک مولکول گرم (یک‌مول) از تمام ترکیبات، تعداد مولکولها باهم مساوی‌است. (امروزه ما می‌دانیم که این تعداد برابر $6/02 \times 10^{23}$ می‌باشد، مولکول $6/02 \times 10^{23}$ = یک‌مول)

۳ـ کلیهٔ محلولها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند.

مرحلهٔ دوم ــ جستجوی نظام

می‌دانید که اگر مشاهدات به دقت تنظیم شده باشند، جستجوی نظام درمیان آنها آسان‌است. همان‌طورکه درجدول صفحهٔ قبل مشاهده می‌کنید، خطوط افقی مواد را به سه دستهٔ نارسانا، رسانای‌خوب و رسانای ضعیف تقسیم‌می‌کنند. بااین تقسیم امکان تعمیم دادن خیلی بیشتر است. ممکن است آرنیوس بامطالعهٔ شواهد و واقعیتها به تعمیم زیر دست یافته باشد.

۱ــ یک مول بعضی از مواد در ۱۰۰۰ گرم آب نقطهٔ انجماد را ۱/۸۶ درجهٔ سانتیگراد و یک‌مول برخی از مواد دیگر نقطهٔ انجماد را به میزان بیشتری پایین می‌آورند.

۲ــ موادی که محلول یک مولال آنها نقطهٔانجمادی درحدود C° ۱/۸۶- دارد، رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

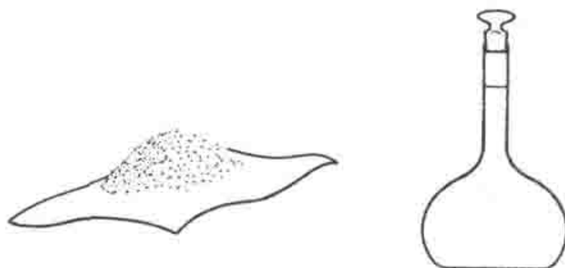
۳ــ محلولهای یک مولالی که نقطهٔ انجماد را اندکی بیشتر از C° ۱/۸۶ پایین می‌آورند رسانای ضعیف جریان الکتریسیته هستند.

۴ــ محلولهای یک مولالی که نقطهٔ انجماد آنها به‌میزان قابل توجهی پایین‌تر از ۱/۸۶ــ است، رسانای خوب جریان الکتریسیته هستند.

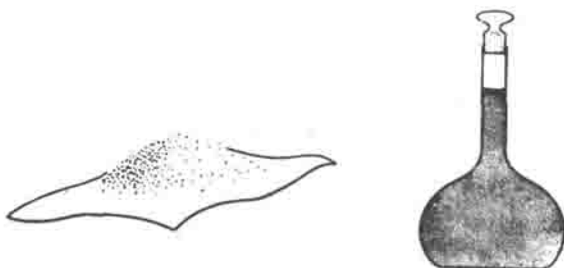
آرنیوس بر اساس واقعیتهای به‌دست آمده از تحقیقات سایر دانشمندان و بر طبق نظامهایی که خود پیدا کرده بود نتیجه‌گیریهایی به شرح زیر کرد:

۱ــ در محلولهای یک‌مولالی که نقطهٔانجمادآنهاپایین‌تر از C° ۱/۸۶ــ است باید تعداد ذرات‌موجود در محلول بیشترازتعداد آنها در محلول مولال شکر و الکل و گلیسرین باشد. این نتیجه گیری براساس این واقعیت است که دیدیم پایین آمدن نقطهٔ انجماد به تعداد آنها مربوط بود نه به‌نوع آنها.

۲ــ رسانایی الکتریکی محلول به این‌علت است که ذرات موجود در محلول می‌توانند جریان الکتریسیته را انتقال دهند و این کار وقتی امکان‌پذیر است که ذرات موجود در محلول خود دارای بار الکتریکی باشند.



محلول مولکولی



محلول ۰/۱ مول‌کلرید کلسیم   گرم ۱۱/۱ = ۰/۱ مول‌کلرید کلسیم

محلول یونی

مرحلهٔ سوم ـ پیشنهاد فرضیهٔ مناسب

آرنیوس می‌نویسد "تاکنون به اندازهٔ کافی آزمایش کرده‌ام. حال باید فکر کنم." احتمالاً وی پس از تفکر زیاد این پرسشها را برای خود مطرح کرده‌است: چه نکاتی را باید درمورد مادهٔ حل شده و حلال در نظرگرفت تا بتوان این واقعیتها را توضیح داد؟ چه فرضیه‌ای را می‌توان دراین موردپیشنهادکرد، و ناگهان فرضیه‌ای درذهن اوجان می‌گیرد. او می‌نویسد: "در شب هفدهم ماه مه ۱۸۸۳ فکر این فرضیه به ذهن من آمد و تا تمام فرضیه را ننوشتم نتوانستم بخوابم". در اینجا خلاصه‌ای از فرضیهٔ او را می‌آوریم:

۱ـ بعضی‌ازمواد به‌صورت‌مولکولی درحلال حل نمی‌شوند بلکه به‌صورت ذرات کوچکتری در می‌آیند که ماآنها را "یون" (Ion)می‌نامیم.

۲ـ یون با مولکول تفاوت دارد زیرا یون دارای بار الکتریکی است.

۳ـ در هرمحلول مجموع تعدادبارهای الکتریکی مثبت و مجموع تعداد بارهای الکتریکی منفی باهم مساوی است.

۴ـ برخی‌از محلولها دارای یون نیستند.

به خاطر دارید که گفتیم اگر فرضیه‌ای بتواند درموارد متعددی از بوتهٔ آزمایش پیروز بیرون‌آیدبه صورت یک تئوری مورد قبول واقع می‌شود. چهار نکتهٔ فوق اساس فرضیهٔ آرنیوس را تشکیل می‌دهد و ما برای اثبات آن آزمایشهایی انجام خواهیم داد. ولی پیش‌از به‌کاربستن این فرضیه که برای تفسیر پدیده‌ها وآزمایشهای قبلی پیشنهاد شده است بجاست که تعریف چند اصطلاح مورد استفاده را یادآورشویم:

۱ـ الکترولیت ـ موادی که محلول آنها در آب رسانای جریان‌الکتریسیته است.

۲ـ غیرالکترولیت ـ موادی که محلول آنها درآب رسانای جریان الکتریسیته نیست.

۳ ـ کاتیون ـ یونهای دارای بارالکتریکی مثبت.

۴ ـ آنیون ـ یونهای دارای بار الکتریکی منفی.

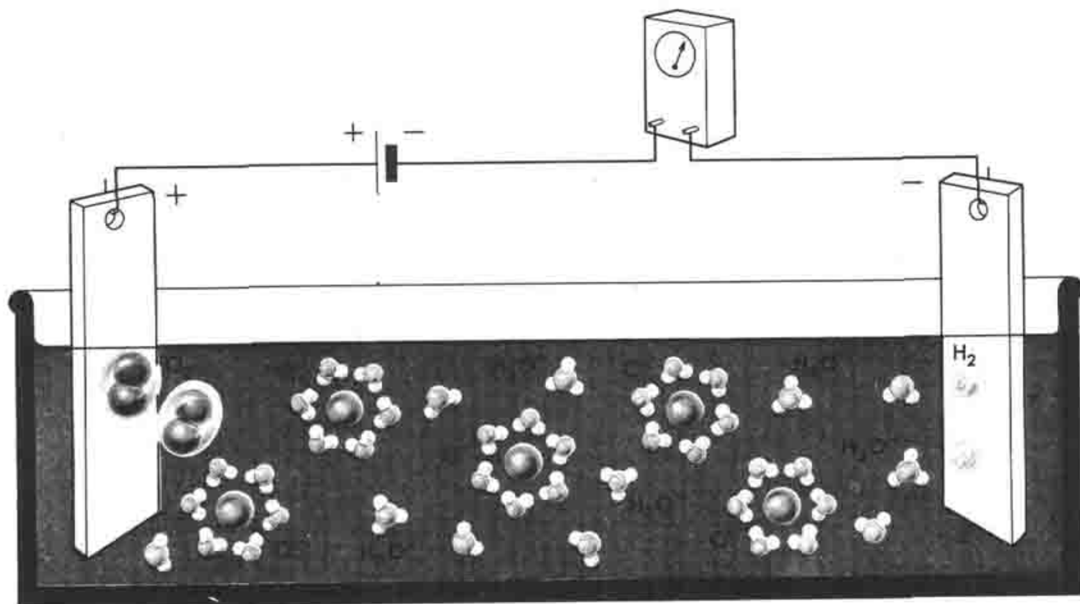
آیا فرضیهٔ آرنیوس با شواهد و واقعیتها تطبیق می‌کند؟ وقتی که آرنیوس فرضیهٔ خود را ابراز داشت فقط عدهٔ معدودی آن را پذیرفتند. حتی استادان وی نیز از پذیرفتن آن طفره

می‌رفتند وآن را به عنوان پایان‌نامهٔ وی قبول نداشتند و بالاخره نیز با پایین‌ترین درجه پذیرفته شد. بعدها که این نظریه از موانع متعددگذشت و به اندازهٔ کافی اصلاح شد و درستی آن برهمگان ثابت‌گردید "تئوری یونیزاسیون آرنیوس" نام‌گرفت. پیشنهاد این‌تئوری توسط آرنیوس باعث شد که در سال ۱۹۰۳ جایزهٔ نوبل درشیمی به‌وی‌اعطا گردد.

مرحلهٔ چهارم ــ امتحان فرضیه

می‌دانید که قبل از آن که یک نظریه مورد قبول واقع شود باید امتحان خود را بدهد. برای مثال، ببینیم آیا می‌توان به کمک این نظریه پدیده‌ها را توجیه کرد و از آن برای انجام پیشگوییها استفاده نمود؟ یعنی آیا می‌توان به کمک آن توضیح داد که در حین عبور جریان الکتریسیته از یک محلول چه روی می‌دهد؟ برای این منظور محلول اسید کلریدریک را انتخاب می‌کنیم و آن را بررسی کرده و با توجه به این مطلب که جریان الکتریسیته در نتیجهٔ انتقال الکترونها صورت می‌گیرد به توجیه این پدیده می‌پردازیم.

برطبق نظریهٔ یونیزاسیون آرنیوس، نقش انتقال جریان الکتریسیته در محلول را باید یونها به عهده داشته باشند. در محلول، یونها به سمت قطبی می‌روند که بار الکتریکی مخالف آنها را دارد. بنابراین یونهای منفی به سمت قطب مثبت می‌روند و معمولاً" در آنجا الکترون اضافی خود را از دست داده به اتمهای خنثی و سپس به مولکولهای آزاد تبدیل می‌شوند. در محلول اسید کلریدریک، یونهای کلرید (Cl^-) که دارای بار الکتریکی منفی هستند در قطب مثبت الکترون از دست داده و به‌صورت مولکولهای دو اتمی کلر آزاد می‌شوند.



الکترولیز محلول اسید کلریدریک



$$2Cl^- \longrightarrow 2Cl^{\cdot} + 2e^-$$



$$2Cl^{\cdot} \longrightarrow Cl_2 \text{ (گاز)}$$

یونهای مثبت ئیدروژن نیز به سوی قطب منفی رفته، با گرفتن الکترون به اتمهای ئیدروژن و سپس به مولکولهای دو اتمی ئیدروژن تبدیل می‌شوند.



$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H^{\cdot}$$

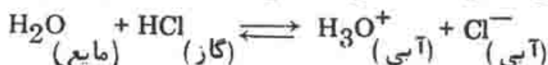


$$2H^{\cdot} \longrightarrow H_2 \text{ (گاز)}$$

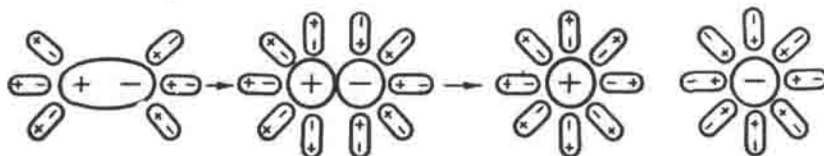
بدیهی است که مهاجرت یونهای مثبت و منفی به سوی قطبهای مخالف و دادوستد الکترونها در آنها باعث عبور جریان الکتریسیته درمحلول می‌شود.

حال ببینیم که چرا محلول یک مادهٔ کووالانسی نظیر HCl درآب هادی جریان الکتریسیته است؟

برای پاسخ دادن به این سؤال باید قبول کرد مادهٔ حل‌شدنی به دو صورت ممکن است درحلال حل شود. یکی مانند کلریدسدیم که بلور آن از تجمع یونهای مثبت و منفی درست شده و حلال (آب) فقط یونهارا از یکدیگر جدامی‌کند. دیگری نظیر کلریدئیدروژن (HCl) که دارای مولکولهای کووالانسی قطبی است ولی در موقع حل شدن تولید یونهای مثبت و منفی می‌نماید.



$$\underset{\text{(مایع)}}{H_2O} + \underset{\text{(گاز)}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{(آبی)}}{H_3O^+} + \underset{\text{(آبی)}}{Cl^-}$$

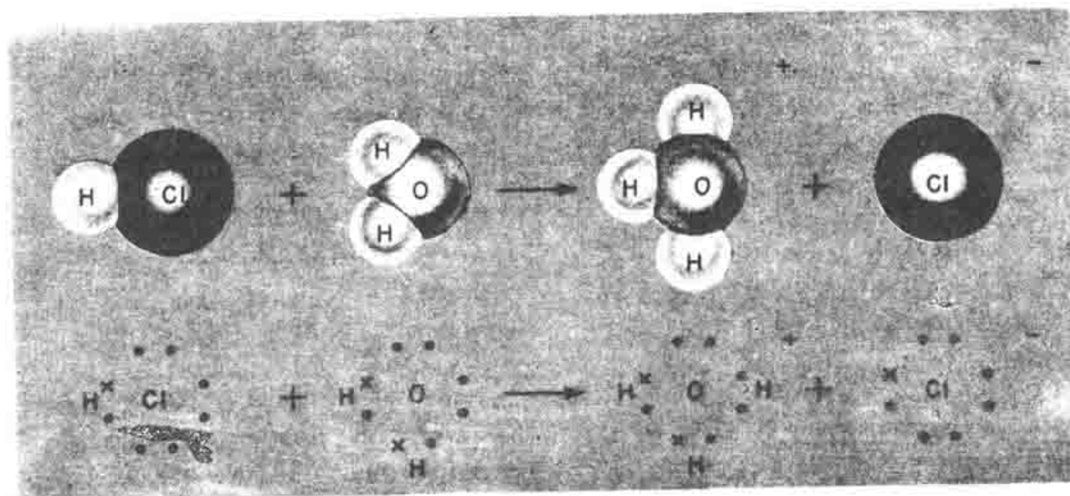


تفکیک مولکولهای قطبی در محلول

شکل فوق نشان می‌دهد که چگونه مولکولهای قطبی آب تدریجاً دور مولکول قطبی کلرید ئیدروژن گرد آمده و سرانجام آن را به دو یون ئیدراته H^+ و Cl^- تفکیک می‌نماید. بنابراین حل شدن HCl درآب نیز مانند حل شدن NaCl درآن، باعث پیدایش یونهای منفی و مثبت شده و این یونها همان طوری که می‌دانید جریان برق را در محلول عبور می‌دهند.

یون ئیدرونیم

معمولاً یون H^+ (مثلاً یون حاصل از تفکیک HCl درآب) با یک مولکول آب پیوند یافته و به‌صورت یون H_3O^+ درمی‌آید که یون ئیدرونیم نامیده می‌شود. این یون در حقیقت یون H^+ ئیدراته است و ممکن است آن را به صورت (H^+ و H_2O) نوشت. تمام یونهای ئیدروژن به‌صورت ئیدراته درمحلول وجوددارند وآنهارا با فرمول H_3O^+ نشان می‌دهند. شکل صفحهٔ بعد چگونگی پیوند یافتن یون ئیدروژن (پروتون) را که از HCl جداشده و به‌مولکول آب می‌پیوندد،



نشان می‌دهد. علت پیوند یافتن یون H^+ به مولکول آب را کوچکی زیاده ازحد آن می‌دانند[1]. به علت کوچکی و تراکم زیاد بارالکتریکی، این یون نمی‌تواند به تنهایی وجود داشته باشد و در نتیجه جاذبهٔ شدیدی بر جفت الکترون غیرپیوندی مولکولهای دیگر مانند آب وارد می‌کند و با این‌گونه مولکولها پیوند می‌یابد.

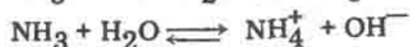
۷- الکترولیتهای ضعیف و تئوری یونیزاسیون

مطالعهٔ نقطهٔ انجماد محلول مواد دستهٔ سوم در جدول صفحهٔ (۸۱) نشان می‌دهد که موادی‌که نزول نقطهٔ انجماد محلول یک مولال آنها تفاوت کمی با مواد دستهٔ‌اول (دستهٔ نارسانای جریان برق) دارد، رسانای ضعیف جریان الکتریسیته هستند.

برای توجیه این پدیده‌ها، بجاست که ابتدا واکنش بین این‌گونه مواد و حلال (آب) را در موقع حل شدن بررسی کنیم.



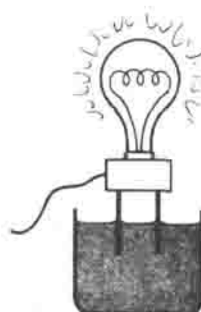
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$



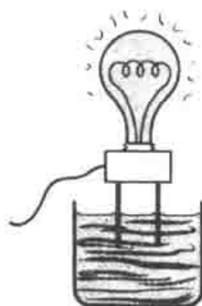
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

چنان‌که می‌دانید علامت $\rightleftharpoons$ نشانهٔ دوطرفه بودن واکنش و برقراری حالت تعادل است. برای توجیه کم بودن قابلیت رسانایی الکتریکی محلول، باید قبول کرد که تعادلهای فوق موقعی برقرار شده است که مقدار کمی از مادهٔ حل شدنی با حلال در واکنش وارد گردیده است. ازآنجاکه قابلیت‌رسانایی الکتریکی به‌وجود یونها در محلول ارتباط دارد، پس‌کم بودن

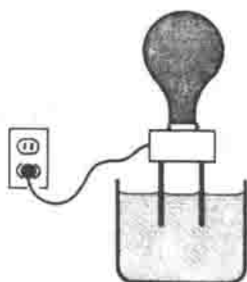
۱- می‌دانید که یون H^+ فقط از یک پروتون درست شده و الکترونی در اطراف آن وجود ندارد. به‌همین علت اندازهٔ آن تقریبا" صدهزارمرتبه کمتر از یونهای مثبت کوچک‌دیگر است.



محلول ۲/۰ مولار
اسید کلریدریک



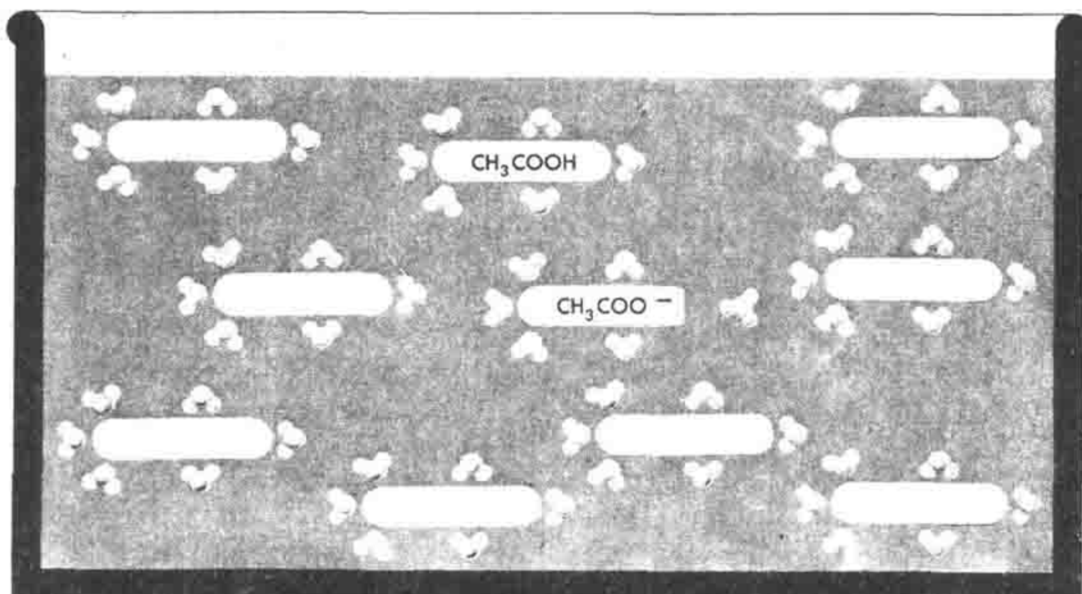
محلول ۲/۰ مولار
اسید استیک



محلول ۲/۰ مولار
شکر

رسانایی الکتریکی این قبیل محلولها را می‌توان به‌علت کم بودن تعداد یونها در محلول آنها دانست.

شواهد تجربی دیگر نشان می‌دهد که این فرضیه درست است. ترکیباتی نظیر امونیاک و اسید استیک که به‌مقدار کم یونیزه می‌شوند و محلول آنها رسانای ضعیف جریان الکتریسیته است، الکترولیتهای ضعیف نامیده می‌شوند.



۸- درجهٔ تفکیک یونی

محلول رقیق الکترولیتهای قوی مانند نمک طعام، که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته هستند تقریباً" به طور کامل یونیزه می‌شوند. ولی محلول الکترولیتهای ضعیف به طور کامل و صد درصد یونیزه نمی‌شوند. مثلا" در محلول ۰۱/۰ مولار اسید استیک از هر هزار مولکول اسید

تقریبا" چهارده مولکول آن یونیزه می‌شود و بقیه یعنی ۹۸۶ مولکول به‌صورت یونیزه نشده وجود دارد و به حالت مولکولی و تفکیک نشده در آب محلول است. پس در این مورد می‌توان گفت که فقط ۱/۴ درصد مولکولها یونیزه شده‌اند. این مقدار را درجهٔ تفکیک یونی اسیداستیک می‌نامند. می‌توان درجهٔ تفکیک یونی را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\text{درجهٔ تفکیک یونی} = \frac{\text{عدهٔ مولکولهای یونیزه شده}}{\text{عدهٔ کل مولکولها}}$$

که اگربخواهیم بر حسب درصد، آن را بیان کنیم، درجهٔ تفکیک به دست آمده را درصد ضرب می‌کنیم. مثلا" درصد تفکیک یونی اسیداستیک به صورت زیرمحاسبه می‌شود:

$$\text{درصد تفکیک یونی} = \frac{14}{1000} \times 100 = \%1/4$$

تعادلهای یونی و ثابت یونیزاسیون

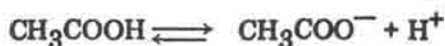
در مورد اسیداستیک دیدیم که فقط تعداد کمی‌از مولکولها یونیزه می‌شوند، در محلول این اسیدبین مولکولهای تفکیک نشده اسیداستیک از یک سو و یونهای استات(CH_3COO^-) همچنین‌یونهای H^+ (که درواقع به‌صورت H_3O^+ هستند) از سوی دیگر، یک رابطهٔ تعادلی برقرار است. این نوع تعادل را تعادل یونی می‌گویند.[1]

می‌توان رابطهٔ تعادلی، یونیزاسیون اسید استیک را به صورت زیر نمایش داد.



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

که نمایش سادهٔ آن به صورت زیر نوشته می‌شود.



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

با استفاده از رابطهٔ ثابت تعادل در مورد نمایش اول می‌توان نوشت.

$$\frac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]\ [H_2O]} = k$$

درصورت و مخرج این کسر غلظتهای مولی اجزا درحال تعادل دیده می‌شود.

دراین عمل غلظت آب تقریبا" ثابت می‌ماند. یعنی‌از تعداد بسیار زیاد مولکولهای آب فقط تعداد بسیار کمی در واکنش شرکت می‌کند. در نتیجه می‌توان مقدار عددی $[H_2O]$ راثابت فرض کرد و رابطه را به صورت زیر نوشت.

$$\frac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = k\ .\ [H_2O] = K$$

۱ـ از این به‌بعد برای‌سهولت، گاهی یونهای H^+ را به جای یونهای H_3O^+ به کار می‌بریم.

در مورد نمایش دوم یونیزاسیون اسیداستیک مستقیما" می‌توان نوشت.

$$\frac{[CH_3COO^-]\ [H^+]}{[CH_3COOH]} = k$$

آزمایش نشان می‌دهد که در $20°C$ مقدار k برای اسیداستیک مساوی $1/82 \times 10^{-5}$ می‌باشد، هرقدرمقدار k بزرگترباشد، نشانهٔ آن‌است که الکترولیت قویتر است وعمل یونیزاسیون مولکولها بیشتر انجام گرفته است. به‌زبان دیگر بزرگتر بودن k می‌تواند نشانهٔ زیادتر بودن درجهٔ تفکیک یونی باشد.

پرسش ــ چگونه می‌توان هدایت کم محلول اسید استیک را برای جریان الکتریسیته با کم بودن مقدار k برای آن توجیه کرد؟

پرسش

۱ــ با مقایسهٔ k اسید استیک و اسید فسفریک (مرحلهٔ اول تفکیک) بگویید که کدام یک اسیدقویتری به شمار می‌رود؟ (منظور از اسیدقویتر دراینجا، اسیدی‌است که غلظت یون H^+ درمحلول آن بیشتر باشد.)

در جدول زیر ثابت تفکیک (k) برای چند معادلهٔ یونی داده شده است.

نام ماده	واکنش تعادل یونی	رابطهٔ تعادلی‌ومقدار در ۲۵
سید استیک	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$k = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1/8 \times 10^{-5}$
سید کربنیک	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$k_1 = \frac{[HCO_3^-]\ [H^+]}{[H_2CO_3]} = 4/4 \times 10^{-7}$
ون کربنات‌ئیدروژن	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	$k_2 = \frac{[CO_3^{2-}]\ [H^+]}{[HCO_3^-]} = 4/7 \times 10^{-11}$
سید سولفیدریک	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$	$k_1 = \frac{[HS^-]\ [H^+]}{[H_2S]} = 1 \times 10^{-7}$
سید فسفریک	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$k_1 = \frac{[H_2PO_4^-]\ [H^+]}{[H_3PO_4]} = 7/1 \times 10^{-3}$
یدروکسید امونیم	$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$k = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1/8 \times 10^{-5}$

خاصیت بازی دارد" . در مثال قبلی هنگام واکنش HCl با آب :



می‌دانیم که HCl دهندهٔ پروتون بوده و به عنوان یک اسید عمل می‌کند . درصورتی که H_2O که پروتون گرفته به عنوان یک باز عمل کرده است .

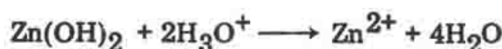
در واکنش امونیاک با آب:



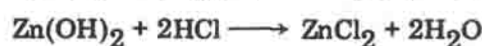
NH_3 مانند یک باز (گیرندهٔ پروتون) و آب مانند یک‌اسید (دهندهٔ پروتون) عمل کرده‌اند. در این مثالها دیده می‌شود که آب می‌تواند هم به عنوان یک‌اسید و هم به عنوان یک باز عمل کند. چنین موادی "آمفوتر" نامیده می‌شوند.

به‌جز آب مواد دیگری نیز هستند که می‌توانند به صورت آمفوتر عمل‌کنند‌مانند $Zn(OH)_2$

به‌عنوان باز



(باز) (جامد) (آبی) (آبی) (مایع)



(باز) (جامد) (آبی) (مایع)

به عنوان اسید



اسید (جامد) (آبی) (آبی) (مایع)



اسید (جامد) (آبی) (آبی) (مایع)

۱۲- یادآوری غلظت محلولها ـ برخی محلولهای استاندارد

می‌دانید که غلظت را گاهی اوقات برحسب‌گرم در لیتربیان می‌کنند، مثلا" محلول‌سود را ۲۰گرم در لیتر یا محلول اسیدسولفوریک را ۴۹ گرم درلیتر می‌نویسند.

غلظت مولی یا مولاریته

تعداد مولکول گرم‌مادهٔ موجود در یک لیتر محلول، مولاریتهٔ آن محلول نامیده می‌شود. مثلا" محلول سودنیم‌مولار (۲۰گرم در لیتر)، محلول اسیدکلریدریک یک مولار (۳۶/۵گرم در لیتر) و محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۲ مولار (۳۱/۶ گرم در لیتر).

تمرین

مولاریتهٔ محلولهای زیر را حساب کنید

محلول ئیدروکسیدپتاسیم ۷۸ گرم در لیتر، محلول اسیدسولفوریک ۲۴/۵ گرم در لیتر، محلول سولفات فرو ۷۶ گرم در لیتر، محلول اسیدکلریدریک ۷۳ گرم در لیتر.

در مورد نمایش دوم یونیزاسیون اسیداستیک مستقیما" می‌توان نوشت.

$$\frac{[CH_3COO^-]\ [H^+]}{[CH_3COOH]} = k$$

آزمایش نشان می‌دهد که در $20^{\circ}C$ مقدار k برای اسیداستیک مساوی $1/82 \times 10^{-5}$ می‌باشد. هرقدرمقدار k بزرگترباشد، نشانهٔ آن‌است که الکترولیت قویتر است وعمل یونیزاسیون مولکولها بیشتر انجام گرفته است. به‌زبان دیگر بزرگتر بودن k می‌تواند نشانهٔ زیادتر بودن درجهٔ تفکیک یونی باشد.

پرسش ـ چگونه می‌توان هدایت کم محلول اسید استیک را برای جریان الکتریسیته با کم بودن مقدار k برای آن توجیه کرد؟

پرسش

۱ـ با مقایسهٔ k اسید استیک و اسید فسفریک (مرحلهٔ اول تفکیک) بگویید که کدام یک اسیدقویتری به شمار می‌رود؟ (منظور از اسیدقویتر دراینجا، اسیدی‌است که غلظت یون H^+ درمحلول آن بیشتر باشد.)

در جدول زیر ثابت تفکیک (k) برای چند معادلهٔ یونی داده شده است.

نام ماده	واکنش تعادل یونی	رابطهٔ تعادلی‌ومقدار در ۲۵
اسید استیک	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$k = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1/8 \times 10^{-5}$
اسید کربنیک	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$k_1 = \frac{[HCO_3^-]\ [H^+]}{[H_2CO_3]} = 4/4 \times 10^{-7}$
یون کربنات‌ئیدروژن	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	$k_2 = \frac{[CO_3^{2-}]\ [H^+]}{[HCO_3^-]} = 4/7 \times 10^{-11}$
اسید سولفیدریک	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$	$k_1 = \frac{[HS^-]\ [H^+]}{[H_2S]} = 1 \times 10^{-7}$
اسید فسفریک	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$k_1 = \frac{[H_2PO_4^-]\ [H^+]}{[H_3PO_4]} = 7/1 \times 10^{-3}$
ئیدروکسید امونیم	$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$k = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1/8 \times 10^{-5}$

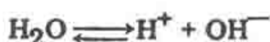
۲ــ بامقایسهٔ ثابتهای تفکیک یونی اسیداستیک وئیدروکسیدامونیم آیا می‌توان گفت که قوت اسیدی جوهر سرکه به اندازهٔ قوت بازی امونیاک است؟

۳ــ وجود دو مقدار عددی متفاوت برای ثابت تفکیک اسید کربنیک نشانهٔ چیست؟ بدون مراجعه به جدول بگویید که آیا جداشدن اولین یون H^+ از اسید کربنیک آسانتر است یا دومین آن؟ چرا[1]؟

۴ــ اگر برای اسید سولفیدریک رابطهٔ $k_2=\frac{[H^+]\ [S^{2-}]}{[HS^-]}$ را بنویسیم به نظر شما آیا مقدار k_2 از k_1 که (1×10^{-7}) است بزرگتر یا کوچکتر می‌باشد؟ چرا؟

۹- یونیزاسیون آب

در بیشتر موارد آب را به عنوان یک ترکیب غیریونیزه می‌دانیم ولی این ماده به مقدار خیلی کم به صورت زیر یونیزه می‌شود.



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ولی چنان‌که قبلاً اشاره شد یون H^+ با مولکول آب ترکیب شده، یون ئیدرونیم پدید می‌آورد بنابراین بجاست که واکنش به‌صورت زیر نوشته شود.



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

دراین واکنش تعادلی می‌توان نوشت:

$$\frac{[H_3O^+]\ [OH^-]}{[H_2O]^2} = k$$

غلظت مولکولی آب (تعدادمولکولهای آب دریک لیتر) تقریباً ثابت[2] است که آن را همراه باعددثابت k دریک جاقرارداده عدد ثابت دیگری را به دست می‌آوریم.

$$[H_3O^+]\ [OH^-] = k\ [H_2O]^2 = K_{آب}$$

پس حاصل‌ضرب غلظت یونهای ئیدرونیم ویونهای ئیدروکسید دریکدیگر مقداری است ثابت. آزمایشهای مختلف نشان می‌دهد که در آب خالص‌در $25^\circ C$، غلظت یون‌ئیدرونیم مساوی‌با 10^{-7} است وچون غلظت‌یون ئیدروکسید نیز در آب خالص با غلظت یون ئیدرونیم برابر است در نتیجه در $25^\circ C$ $[H_3O^+]\ [OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} = k_{آب}$

۱ــ توجه داشته باشیدکه H_2CO_3 ازلحاظ بار الکتریکی، یک‌مولکول خنثی است‌ولی HCO_3^- دارای بار الکتریکی منفی می‌باشد.

۲ــ یک لیتر آب صفر درجه تقریباً دارای $\frac{1000}{18} = 55/4$ مول آب است که می‌توان آن را به عنوان غلظت ثابت آب در نظر گرفت.

۱۰- اسید و باز

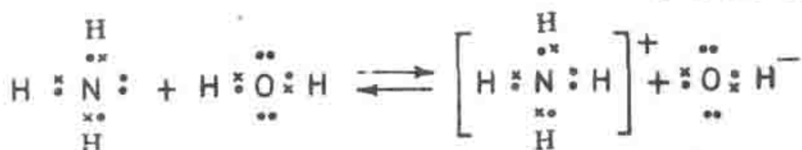
دیدیم که محلول کلریدئیدروژن درتولوئن رسانای جریان الکتریسیته نبوده و بر کربنات کلسیم و فلز منیزیم اثری ندارد ولی محلول آن در آب جریان برق را از خود عبور می‌دهد و برکربنات کلسیم و فلز منیزیم اثر می‌کند. علت را نیز برطبق تئوری آرنیوس، یونیزاسیون HCl درآب وتشکیل یون ئیدرونیم دانستیم که خود پدیدآورندهٔ خاصیت اسیدی برای این ماده است.



$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

برخی‌ترکیبات کووالانسی دیگر مانند $CH_3COOH, HBr, HNO_3, H_2SO_4$ نیز پس از حل شدن درآب همین خواص را ظاهر می‌سازند. زیراپس‌از حل‌شدن درآب یون H_3O^+ تولید می‌کنند. "هرماده‌ای که در واکنش با آب غلظت یون ئیدرونیم را در محلول افزایش دهد اسید نامند".

امونیاک مایع مانند آب خالص رسانای جریان الکتریسیته نیست و بر معرفهای رنگی اثری ندارد ولی‌پس‌از حل شدن درآب جریان برق‌را از خودعبور می‌دهد به‌طوری‌که تورنسل را آبی و فنل‌فتالئین را ارغوانی می‌کند.

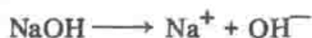


برخی اکسیدهای‌فلزی مانند Na_2O ، K_2O ، CaO و BaO نیز پس‌از حل‌شدن در آب غلظت یون OH^-(ئیدروکسید) را درمحلول افزایش می‌دهند.



$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^-$$

ئیدروکسیدهای محلول نیز درآب حل‌شده وغلظت یون OH^- را درمحلول بالامی‌برند.



$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

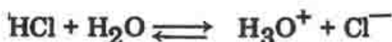
"هرماده‌ای که غلظت یون‌ئیدروکسید (OH^-) را درمحلول افزایش دهد، باز می‌گویند".

۱۱- تئوری برونشتد ولوری[1] دربارهٔ اسیدها و بازها

هنگام حل‌شدن HCl در آب دیدیم که این ماده یک پروتون از دست داده و یک محلول اسیدی به وجود می‌آورد و هنگام حل‌شدن امونیاک درآب نیز دیدیم که این ماده با گرفتن یک پروتون به محلول خاصیت بازی می‌دهد. در سال ۱۹۲۳ برونشتد دانشمند دانمارکی و لوری دانشمند انگلیسی، مستقلاً پیشنهاد کردند که گرفتن یا دادن پروتون می‌تواند مبنایی برای نشان دادن خاصیت اسیدی و بازی باشد. بر طبق تئوری این دو دانشمند " مولکول یا یونی که بتواند پروتون از دست بدهد، اسید است" و " مولکول یا یونی که پروتون قبول کند

۱ــ Brönsted and Lowry

خاصیت بازی دارد". در مثال قبلی هنگام واکنش HCl با آب :



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

می‌دانیم که HCl دهندهٔ پروتون بوده و به عنوان یک اسید عمل می‌کند. درصورتی که H_2O که پروتون گرفته به عنوان یک باز عمل کرده است.

در واکنش امونیاک با آب:

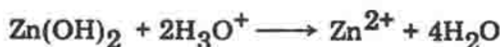


$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3 مانند یک باز (گیرندهٔ پروتون) و آب مانند یک‌اسید (دهندهٔ پروتون) عمل کرده‌اند. در این مثالها دیده می‌شود که آب می‌تواند هم به عنوان یک‌اسید و هم به عنوان یک باز عمل کند. چنین موادی "آمفوتر" نامیده می‌شوند.

به‌جز آب مواد دیگری نیز هستند که می‌توانند به صورت آمفوتر عمل‌کنندمانند $Zn(OH)_2$

به‌عنوان باز:



$$Zn(OH)_2 + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 4H_2O$$

(باز) (جامد)   (آبی)   (آبی)   (مایع)



$$Zn(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

(باز) (جامد)   (آبی)   (مایع)

به عنوان اسید:



$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

اسید (جامد)   (آبی)   (آبی)   (مایع)



$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

اسید (جامد)   (آبی)   (آبی)   (مایع)

۱۲- یادآوری غلظت محلولها ـ برخی محلولهای استاندارد

می‌دانید که غلظت را گاهی اوقات برحسب‌گرم در لیتربیان می‌کنند، مثلا" محلول‌سودرا ۲۰گرم در لیتر یا محلول اسیدسولفوریک را ۴۹ گرم درلیتر می‌نویسند.

غلظت مولی یا مولاریته

تعداد مولکول گرم‌مادهٔ موجود در یک لیتر محلول، مولاریتهٔ آن محلول نامیده می‌شود. مثلا" محلول سودنیم‌مولار (۲۰گرم در لیتر)، محلول اسیدکلریدریک یک مولار (۳۶/۵گرم در لیتر) و محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۲ مولار (۳۱/۶ گرم در لیتر).

تمرین

مولاریتهٔ محلولهای زیر را حساب کنید

محلول ئیدروکسیدپتاسیم ۷۸ گرم در لیتر، محلول اسیدسولفوریک ۲۴/۵ گرم در لیتر، محلول سولفات فرو ۷۶ گرم در لیتر، محلول اسیدکلریدریک ۷۳ گرم در لیتر.

۱۳- اکی والان‌گرم

مقداری از ماده که معـــادل یک گرم ئیدروژن باشد، اکی‌والان گرم آن ماده نامیده می‌شود. مثلاً "اگر ۳۶/۵ گرم HCl را انتخاب‌کنیم معادل یک گرم ئیدروژن اسیدی خواهدبود. این مقدار اسیدکلریدریک یک‌اکی‌والان‌گرم آن‌راتشکیل‌می‌دهد. درمورد اسیدسولفوریک (H_2SO_4=۹۸)، $\frac{۹۸}{۲}$ گرم آن یعنی ۴۹ گرم معادل یک اکی‌والان گرم خواهد بود. می‌دانیم که در بازها یک OH معادل یک ئیدروژن اسیدی‌است، مثلاً" در مورد سود ($NaOH$ =۴۰)، ۴۰گرم آن یک اکی‌والان گرم است و در ئیدروکسیدکلسیم ($Ca(OH)_2$=۷۴)، ۳۷ گرم‌آن یک اکی‌والان گرم می‌باشد. درموردنمکهای معمولی نیز می‌توان گفت که مقداری از نمک که‌معادل یک ظرفیت فلزی باشد (یا یک‌گرم ئیدروژن‌اسیدی) ،اکی‌والان‌گرم آن‌نمک‌است. مثلاً" درنمک‌طعام ($NaCl$ =۵۸/۵)، ۵۸/۵گرم آن یک اکی‌والان گرم‌است. درسولفات سدیم (Na_2SO_4 =۱۴۲)، ۷۱گرم آن یک اکی‌والان گرم‌است. به طور کلی می‌توان گفت که اکی‌والان گرم یک ماده برابر مولکول گرم آن تقسیم بر تعداد ئیدروژنهای اسیدی یا تعداد OH یا مجموع ظرفیت فلز می‌باشد یعنی $E = \frac{M}{n}$

۱۴- محلول نرمال و نرمالیته

محلولی که دریک لیتر آن، یک اکی‌والان‌گرم مادهٔ مورد بحث وجودداشته باشد، محلول نرمال نامیده می‌شود. تعداد اکی‌والان گرمهای موجود در یک لیتر محلول، نرمالیتهٔ محلول نام دارد وبه حرف N نشان داده می‌شود.

مثال ۱ ــ محلولی است از اسیدسولفوریک به غلظت ۹۸ گرم در لیتر (یک مولکول‌گرم در لیتر). می‌دانید که یک لیتر از این محلول شامل ۲ اکی‌والان گرم اسید می‌باشد.

رابطه‌هایی که می‌توان در این مورد به کار برد به قرار زیر می‌باشند:

$$N = \frac{C}{E} = \frac{۹۸}{۴۹} = ۲ \quad \text{نرمال}$$

$$N = \frac{C_M}{E_M} = \frac{۱}{\frac{۱}{۲}} = ۲ \quad \text{نرمال}$$

بالاخره می‌توان چنین نوشت:

$$N = \frac{C_M}{\frac{1}{n}}$$

مثال ۲ــ نرمالیتهٔ هر یک از محلولهای زیر را حساب کنید.

الف ــ محلول ۲۰ گرم در لیتر ئیدروکسید سدیم، ب ــ محلول ۱۴/۲ گرم در لیتر سولفات سدیم، پ ــ محلول ۰/۲ مولار اسید سولفوریک، ت ــ محلول ۰/۲ مولار اسید کلریدریک

حل:

$$N = \frac{۲۰}{۴۰} = ۰/۵ \quad \text{نرمال} \qquad \text{(الف)}$$

$$\text{(ب)}\qquad N=\frac{۱۴/۲}{\frac{۱۴۲}{۲}}=\frac{۱۴/۲}{۷۱}=۰/۲ \text{ نرمال}$$

$$\text{(پ)}\qquad N=\frac{۰/۲}{\frac{۱}{۲}}=۰/۴ \text{ نرمال}$$

$$\text{(ت)}\qquad N=\frac{۰/۲}{۱}=۰/۲ \text{ نرمال}$$

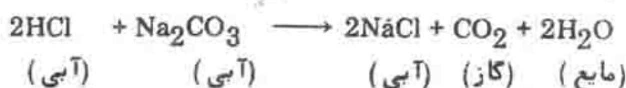
آزمایش ۱ــ تهیهٔ محلول دسی‌نرمال کربنات سدیم: ۵/۳ گرم (۰۵/۰ مول) کربنات سدیم بی‌آب (Na_2CO_3) را به دقت وزن کرده در یک بالن حجمی یک لیتری بریزید. کم‌کم آب مقطر به آن اضافه کنید و تکان بدهید تا حل شود. آن‌گاه آن‌قدر آب به‌آن بیفزایید تا حجم محلول به یک لیتر برسد (تا خط نشانه روی‌گردن بالن حجمی). این محلول، محلول دسی‌ــ نرمال کربنات سدیم است. چرا؟



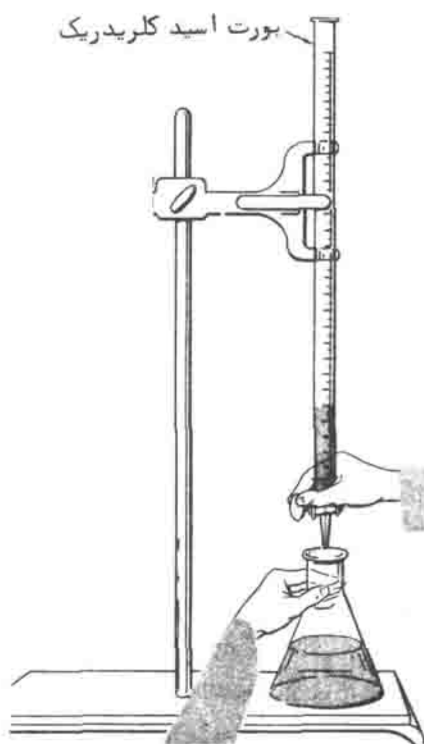


آزمایش ۲ــ ۱۰^{cc} از محلول فوق را انتخاب کرده و در یک بشر یا ارلن بریزید و چند قطره تورنسل به آن اضافه کنید. از یک بورت قطره‌قطره از یک محلول رقیق اسیدکلریدریک به‌آن اضافه‌کنید تا محلول قرمز رنگ شود.

واکنش زیر انجام می‌گیرد.



$$\underset{\text{(آبی)}}{2HCl} + \underset{\text{(آبی)}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{\text{(آبی)}}{2NaCl} + \underset{\text{(گاز)}}{CO_2} + \underset{\text{(مایع)}}{2H_2O}$$



چنان‌که ملاحظه می‌شود هرمول کربنات سدیم، با ۲مول HCl درواکنش شرکت می‌کند. چون در یک لیتر از محلول کربنات سدیم مورد آزمایش ۰/۰۵ مول‌کربنات سدیم موجود بوده است. پس در 10^{cc} آن $\frac{10}{1000} \times 0/05$ مول یعنی ۰/۰۰۰۵ مول کربنات‌سدیم وجود داشته است. طبق معادلهٔ واکنش بالا، برای خنثی کردن ۰/۰۰۰۵ مول کربنات‌سدیم، ۰/۰۰۰۵×۲ مول یعنی ۰/۰۰۱ مول HCl مصرف می‌شود. هرگاه در آزمایش بالا فرض کنیم که 10^{cc} محلول HCl مصرف شده باشد، پس در 10^{cc} محلول اسید کلریدریک مورد آزمایش، ۰/۰۰۱ مول و در یک لیتر آن ۰/۱ مول HCl وجود دارد. یعنی محلول HCl مورد آزمایش دسی‌نرمال است. چرا؟ پس می‌توان نتیجه‌گرفت که 10^{cc} محلول کربنات سدیم دسی نرمال می‌تواند با 10^{cc} محلول HCl دسی نرمال خنثی شود.

خاصیت محلول نرمال و کاربرد آن

آزمایشهای مختلف نظیر آزمایش فوق نشان می‌دهد که دومحلول که دارای نرمالیتهٔ یکسان‌باشند به حجم مساوی بریکدیگر اثر می‌کنند. مثلاً برای خنثی کردن 10^{cc} محلول نرمال اسید باید 10^{cc} محلول نرمال باز مصرف نمود. یادر واکنش با 20^{cc} محلول نیم نرمال نمک طعام، 20^{cc} محلول نیم‌نرمال نیترات نقره برای تشکیل کامل رسوب به کار می‌رود ولی اگر به جای محلول نیم نرمال نیترات نقره، محلول نرمال آن را انتخاب کنیم بدیهی است که چون

تعداد مولهای نیترات‌نقره در واحد حجم دو برابر شده است، حجم محلول لازم نصف محلول اولی (10^{cc}) خواهدبود. یعنی می‌توان نوشت:

نرمالیتهٔ محلول دوم× حجم محلول دوم = نرمالیتهٔ محلول اول × حجم محلول اول یا

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

مثال ۱ ــ چه حجم اسید کلریدریک ۰/۲ نرمال برای خنثی کردن 20^{cc} محلول سود نیم نرمال مصرف می‌شود؟

حل:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$0/2V_1 = 0/5 \times 20$$

$V_1 = 50^{cc}$ اسید لازم

مثال ۲ ــ 25^{cc} از یک محلول نیترات باریم ۰/۴ نرمال با 20^{cc} از یک‌محلول اسید سولفوریک، رسوب کامل می‌دهد. نرمالیته و مولاریتهٔ اسیدسولفوریک را حساب کنید.

حل:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$N_1 \times 20 = 0.4 \times 25$$
$N_1 = 0.5$ نرمال

$$N = \frac{M}{\frac{1}{n}}$$
$$0.5 = \frac{M}{\frac{1}{2}}$$

$$M = 0.5 \times ½$$
$M = 0.25$ مولار

۱۵- حالتهای خنثی، اسیدی وقلیایی

آب خالص به مقدار خیلی‌خیلی کم رسانای جریان برق است. علت آن است که،همان طوری که قبلا" دیدیم، آب به مقدار بسیار کم طبق روابط زیر یونیزه می‌شود.



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \text{یا} \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (1)$$

دیدیم‌که در آب خالص که کاملا" خنثی است $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ می‌باشد و $k_w = 10^{-14}$ حال اگربه‌آب‌خالص اسید اضافه کنیم غلظت یون H^+ افزایش می‌یابدو از 10^{-7} بیشتر می‌شود و به مقادیری مانند 10^{-5}، 10^{-3}، 10^{-1} و .... می‌رسد. چون رابطهٔ (۱) یک رابطهٔ تعادلی است با زیاد شدن غلظت یونهای H^+، غلظت‌یونهای OH^-کاهش می‌یابد و از 10^{-7} کمترمی‌شود وبه مقادیری مانند 10^{-9}، 10^{-11}، 10^{-13} و .... می‌رسد، به‌طوری که همیشه حاصل‌ضرب غلظت‌یونهای H^+وOH^-ثابت‌می‌ماند. پس‌همواره می‌توان گفت‌که در هر محلول، خواه‌اسید، خواه باز در $25^\circ C$ حاصل ضرب‌غلظت‌یونهای H^+ و OH^- مقداری ثابت

بوده و مساوی 10^{-14} می‌باشد.

$$[H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

مثال ۱ــ اگر محلولی از HCl درآب داشته‌باشیم که در یک لیتر آن ۰/۰۰۱ مول HCl وجود داشته باشد، چنان‌که قبلاً" گفته شد HCl درآب به صورت زیر یونیزه می‌شود.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \quad \text{یا} \quad HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

درچنین محلولی $[H^+]$ مساوی ۰/۰۰۱ یا 10^{-3} مولار وغلظت یون OH^- مساوی 10^{-11} مولار یا ۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۱ می‌گردد.

مثال ۲ــ دریک‌محلول ۰/۰۱ مولار ئیدروکسیدسدیم ($NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$)، غلظت یون OH^- مساوی ۰/۰۱ یا 10^{-2} مولار و غلظت یون H^+ مساوی 10^{-12} مولار می‌باشد.

باتوجه به مطالب فوق می‌توان همیشه از غلظت یون H^+ یا یون ئیدرونیم (H_3O^+) برای نشان دادن میزان اسیدی بودن یا قلیایی بودن محلول استفاده کرد ولی اشکال کار این است که غلظت یون ئیدرونیم معمولاً" عددی بسیار کوچک وکسری بوده ویا بصورت توانهای منفی نشان داده می‌شود.کارکردن با چنین اعدادی و استفادهٔ از آنها مشکل است و ممکن است باعث ایجاد اشتباه شود. به همین علت معمولاً" از لگاریتم منفی غلظت یون ئیدرونیم یا یون H^+ استفاده می‌کنند و آن را به pH نمایش می‌دهند. $pH = -\log [H^+]$

در مثالهای بالا در آب خالص $pH = -\log 10^{-7} = 7$

درمحلول ۰/۰۰۱ مولار HCl $pH = -\log 10^{-3} = 3$

درمحلول ۰/۰۱ مولار NaOH که غلظت OH^- درآن 10^{-2} مولار و غلظت H^+ در آن 10^{-12} است، $pH = -\log 10^{-12}$

$$\boxed{pH = 12}$$

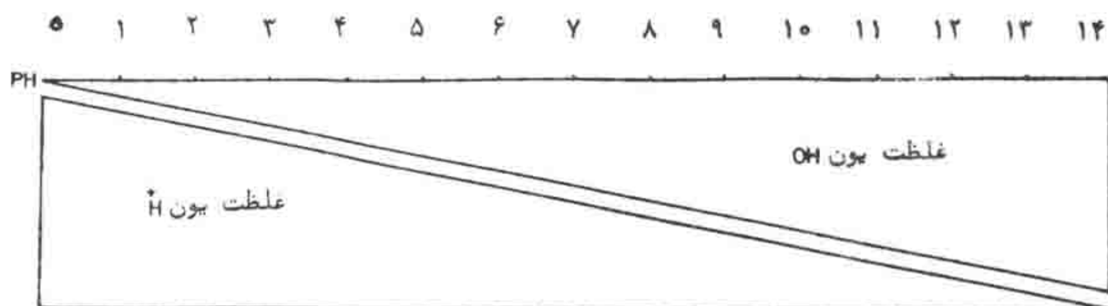
به عبارت دیگر می‌توان گفت در هرمحلول $[H^+] = 10^{-pH}$

از مطالب بالا می‌توان نتیجه گرفت که در یک محلول اگر pH از هفت کوچکتر باشد، محیط اسیدی و اگر pH از هفت بزرگتر باشد، محیط قلیایی است. در محیط اسیدی pH کوچکتر نمایندهٔ خاصیت اسیدی بیشتر ولی در محیط قلیایی pH بزرگتر نمایندهٔ خاصیت قلیایی بیشتراست.

چندتمرین دربارهٔ pH

۱ ــ ۳/۶۵ گرم گاز HCl را درآب حل کرده و حجم محلول را به ده لیتر می‌رسانیم. غلظت و نرمالیته و pH محلول را حساب کنید.

حل ــ می‌دانید که غلظت عبارت است از مقدار گرم ماده در یک لیتر محلول، پس چون در یک لیتر از این محلول $\frac{3/65}{10}$ یعنی ۰/۳۶۵ گرم HCl وجود دارد، غلظت آن ۰/۳۶۵ گرم



$[\overset{+}{H}]$ 10^{0} 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}

$[\overset{-}{OH}]$ 10^{-14} 10^{-13} 10^{-12} 10^{-11} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0}

← افزایش خاصیت اسیدی ——— آب خالص ——— افزایش خاصیت قلیایی →

در لیتر است.

نرمالیتهٔ آن نرمال $N = \frac{G}{E} = \frac{0/365}{36/5} = 0/01$ پس این محلول سانتی‌نرمال است.

برای محاسبهٔ pH این محلول می‌توان نوشت. $[H^+] = N = 0/01 = 10^{-2}$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-2} \qquad \boxed{pH = 2}$$

۲ ــ pH یک محلول اسید نیتریک مساوی ۳ است. نرمالیته و غلظت آن را حساب کنید.

حل ــ $\boxed{N = 0/001}$ پس $N = [H^+]\ 10^{-pH} = 10^{-3} = 0/001$

یعنی محلول اسید نیتریک میلی نرمال است. برای محاسبهٔ غلظت می‌نویسیم.

گرم در لیتر $C = N.E = 0/001 \times 63 = 0/063$

۳ــ ۰/۴۶ گرم سدیم را در یک بشر دارای آب مقطر انداخته و پس از انجام واکنش شیمیایی، حجم محلول را به دو لیتر می‌رسانیم، اولاً غلظت و نرمالیتهٔ محلول سود حاصل را حساب کنید. ثانیاً pH محلول را معین کنید.

حل ــ واکنش انجام شده عبارت است از:



برطبق این واکنش از تأثیر ۴۶ گرم سدیم بر آب ۸۰ گرم سود تولید می‌شود. پس از تأثیر ۰/۴۶ گرم سدیم برآب ۰/۸ گرم سود به دست می‌آید که این مقدار سود در ۲ لیتر محلول وجود دارد. پس در یک لیتر آن ۰/۴ گرم سود وجود خواهد داشت. نرمالیتهٔ این محلول

$$N=\frac{C}{E}=\frac{۰/۴}{۴۰}=۰/۰۱$$ نرمال   نرمال $N=۰/۰۱$

پس دراین محلول غلظت یون OH^- برابر ۰/۰۱ یا $۱۰^{-۲}$ است و چنان‌که قبلا" گفته شد.

$$[H^+]\,[OH^-]=۱۰^{-۱۴} \quad [H^+]\times۱۰^{-۲}=۱۰^{-۱۴} \quad [H^+]=۱۰^{-۱۲}$$

$$pH=-\log[H^+]=-\log ۱۰^{-۱۲}=۱۲ \qquad pH=۱۲$$

۴ــ pH یک محلول پتاس مساوی ۱۱ است. اولا" نرمالیتهٔ محلول را معین کنید. ثانیا" حساب کنید ۲۵۰^{cc} از این محلول با چند سانتیمتر مکعب محلول اسید سولفوریک ۰/۰۲ نرمال خنثی می‌شود؟

حل:

$$[H^+]=۱۰^{-۱۱} \qquad [H^+]\,[OH^-]=۱۰^{-۱۴}$$

$$۱۰^{-۱۱}[OH^-]=۱۰^{-۱۴} \qquad [OH^-]=۱۰^{-۳}$$

$$N=[OH^-]=۱۰^{-۳}=۰/۰۰۱$$ نرمال

$$N_1V_1=N_2V_2$$ یا $$۰/۰۰۱\times۲۵۰=۰/۰۲\,V_2$$

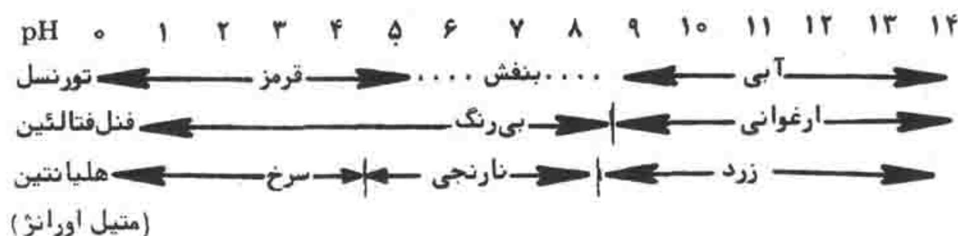
$$V_2=\frac{۰/۰۰۱\times۲۵۰}{۰/۰۲}=۱۲/۵^{cc}$$ اسیدسولفوریک لازم

۱۶- معرفهای رنگی

معرف رنگی به ماده‌ای اطلاق می‌شود که رنگ آن در محیط اسیدی و قلیایی باهم تفاوت دارد. به عنوان‌مثال‌اگر درچای چند قطره آب‌لیمو (اسید) بریزید فورا" رنگ آن تغییر می‌کند. به نظر شما اگر محلول ناشناخته‌ای را در چای بریزیم‌و چای تغییر رنگ دهد واین تغییر رنگ نظیر موقعی باشد که آب‌لیمو درچای ریخته‌ایم، آیا می‌توان نتیجه گرفت که محلول ناشناخته خاصیت اسیدی داشته است؟

شیمی‌دانها از مواد دیگری به عنوان معرف استفاده می‌کنند که معروفترین آنها تورنسل (لیتموس Litmos) است. این‌ماده در محیط‌اسیدی قرمز رنگ، در محیط‌قلیایی آبی رنگ است و در حدود خنثی (pH بین ۵/۵ تا ۸) بنفش رنگ می‌باشد. شاید تعجب کنید که چرا pH حدود ۵ تا ۹ را معمولا" منطقهٔ خنثی در نظر می‌گیریم. علت آن است که افزودن مقدار خیلی کمی اسید یا باز به‌آب خالص کافی است کهpHمحیط‌را ۲ تا ۳ واحد به طرف اسید یا قلیایی ببرد. مثلا" اگر بخواهیمpHآب خالص (pH =۷) را به ۴ برسانیم، در این محیط باید غلظت یونH^+مساوی $۱۰^{-۴}$ مولار یا ۰/۰۰۰۱ گرم در لیتر باشد. برای این منظور در حدود ۰/۰۰۳۶۵گرم (تقریبا" ۰/۰۰۴ گرم)HClخالص‌یا تقریبا" ۰/۰۱ گرم(کمتر از یک‌قطره) محلول غلیظ اسیدکلریدریک آزمایشگاه لازم داریم تا به یک لیتر آب اضافه کنیم.

پرسش ــ اگر ۰/۴ گرم سود (کمتر از یک‌دانهٔ کوچک سود جامد تجارتی) دریک لیتر آب حل کنیم pH محلول چقدر خواهدشد؟ معرف دیگری که معمولاً برای بازها قابل استفاده است فنل فتالئین است. فنل‌فتالئین ماده‌ای است جامد و سفیدرنگ که در آزمایشگاه محلول الکلی آن را به کار می‌برند، این محلول در محیط اسیدی بی‌رنگ و درمحیط قلیایی ارغوانی رنگ است. سومین معرف معروف آزمایشگاه هلیانتین یا متیل‌اورانژ (Methyl Orange)است که محلول آن در محیط خنثی نارنجی رنگ است. این معرف در محیط اسید قرمز و در محیط باز زرد رنگ است. جدول زیر حدود حساسیت معرفهای سه‌گانهٔ نامبرده و تغییرات رنگ آنها را در محیطهای گوناگون نشان می‌دهد.



معرف دیگری که بسیار مناسب و قابل استفاده است، ماده رنگین گل می‌باشد.

آزمایش ــ چند گلبرگ گل سرخ یا اطلسی، بنفشه و گلایل را در هاون چینی بسایید و کمی الکل معمولی یا استن به آن اضافه کنید. محلول را صاف کنید. مایع صورتی رنگی به دست می آید که ممکن است تدریجاً بی رنگ شود.

این محلول معرف مناسبی برای اسیدها و بازهاست. درچهارلولهٔ آزمایش به ترتیب محلول‌یک‌نرمال اسید کلریدریک (اسیدقوی‌باpHحدود صفر)، محلول ۰/۱ نرمال اسیداستیک (اسید ضعیف با pH حدود ۳)، محلول جوش‌شیرین (بازضعیف‌باpHحدود ۸) و محلول ۰/۱ نرمال سود[1] (pH =۱۳ باز قوی) بریزید و به هریک از لوله‌ها پنج قطره از معرفی که تهیه کرده‌اید اضافه کنید و رنگ ایجاد شده را یادداشت کنید.

۱۷ـ اندازه‌گیری pH

اگر چندنوع معرف رنگی مناسب را باهم بیامیزیم، مخلوطی به دست می‌آید که در هر pH رنگ مشخصی از خود نشان می‌دهد و به کمک آن می‌توان pH تقریبی محلولهای گوناگون را اندازه گرفت. یک نمونهٔ تجارتی از این معرفها کاغذpHاست‌که مطابق شکل روی جعبهٔ آن در مقابل هر یک از رنگها عدد pH مشخصی نوشته شده است. (نوار رنگینpHهمراه با اعداد مربوط). برای استفاده ازاین معرف قسمتی‌از کاغذ را در محلول مورد آزمایش وارد کرده و از

۱ــ توجه داشته‌باشید که همهٔ غلظتها تقریبی است و لزومی‌ندارد که کاملاً دقیق‌باشند.



یک pH سنج ساده

مقایسهٔ رنگ حاصل با رنگ روی جعبه، pH محلول را اندازه می‌گیریم.

گاهی اوقات به جای کاغذ pH از محلول آن استفاده می‌کنند که معمولا" معرف انیورسال (Universal) نامیده می‌شود. در این مورد نیز یک نوار رنگین به عنوان مبنایی برای مقایسه به کار می‌رود و همراه محلول به فروش می‌رسد. معمولا" یک یا چند قطره از محلول را در محلول مورد آزمایش می‌ریزند و از مقایسهٔ رنگ آن با نوار رنگی مبنا، pH محلول را معین می‌کنند. در صورتی که نوار رنگی مبنا در اختیار نداشته باشید می‌توانید به صورت زیر یک دستگاه pH سنج ساده تهیه کنید:

آزمایش ــ ابزار ومواد مورد نیاز ــ ۸ لولهٔ آزمایش کوچک[1]، محلول میلی نرمال اسید کلریدریک معرف انیورسال، آب مقطر، محلول میلی نرمال سود.

دریک لولهٔ آزمایش کوچک cc ۱۰ محلول میلی‌نرمال اسید کلریدریک بریزید، cc ۱ از آن را برداشته و درلولهٔ آزمایش ۲ بریزید و cc ۹ آب مقطر به‌آن اضافه کنید و خوب هم بزنید cc ۱ از محلول اخیر را برداشته و در لولهٔ آزمایش ۳ بریزید و cc ۹ آب مقطر به‌آن بیفزایید و هم بزنید. cc ۱ از آن را در لولهٔ شمارهٔ ۴ بریزید و با آب مقطر حجم آن را به cc ۱۰ برسانید. برای‌آن‌که‌حجم‌محلول‌درتمام‌لوله‌ها‌مساوی‌شود cc ۱ از محلول داخل‌لولهٔ‌آزمایش‌شمارهٔ ۴ را دور بریزید. به همین ترتیب ۴ لولهٔ آزمایش محتوی محلولهای سود با غلظتهای مختلف تهیه کنید و لوله‌ها را به ترتیب از ۵ تا ۸ شماره‌گذاری کنید. حال به هریک از ۸ لولهٔ آزمایش دوقطره معرف انیورسال اضافه کنید. با استفاده از دانستنیهای گذشته و نتایج آزمایش، جدول صفحهٔ بعد را کامل کنید.

---

۱ ــ به‌جای آن می‌توان‌از شیشه‌های‌خالی پنی‌سیلین استفاده کرد. اگر در این شیشه پس از ریختن محلول و معرف بسته شود، می‌تواند همیشه مورد استفاده قرارگیرد.

شمارهٔ لولهٔ آزمایش	۱	۲	۳	۴	۸	۷	۶	۵
نرمالیتهٔ محلول	۰/۰۰۱							۰/۰۰۱
غلظت یون H^+	$۱۰^{-۳}$							$۱۰^{-۱۱}$
غلظت یون OH^-	$۱۰^{-۱۱}$							$۱۰^{-۳}$
pH	۳							۱۱
رنگ								

با استفاده از کاغذ pH یا دستگاه pH سنج که خودتان ساخته‌اید، pH چند محلول مهم را اندازه گیری کنید. به عنوان مثال، محلول پودر رختشویی، آب لیمو، سرکه ، شیر ترشیده، صابون و خاک باغچه را امتحان کنید. در آزمایشگاههای مجهز برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH سنج الکتریکی استفاده می‌کنند.

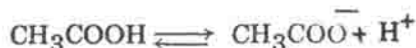
۱۸- قوت اسیدها

اگر pH محلول دسی نرمال اسید کلریدریک و محلول دسی‌نرمال اسید استیک را اندازه بگیریم، مشاهده می‌کنیم که در مورد اول pH درحدود یک است ولی pH محلول دوم تقریباً" ۳ می‌باشد. به عبارت دیگر درمحلول دسی نرمال اسیدکلریدریک غلظت یون H^+ درحدود $۱۰^{-۱}$ مولار است یعنی تقریباً" تمام مولکولهای اسید کلریدریک یونیزه شده است:

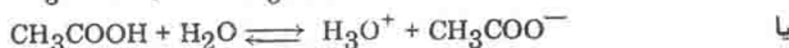


$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \quad \text{یا} \quad HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

ولی غلظت یون H^+ درمحلول دسی‌نرمال اسید استیک درحدود $۱۰^{-۳}$ می‌باشد یعنی تقریباً" $۰/۰۱ = \frac{۱۰^{-۳}}{۱۰^{-۱}}$ مولکول یونیزه شده در یک لیتر از این محلول موجود است می‌دانید که رابطهٔ تعادل یونی اسید استیک به قرار زیر است :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$\text{یا} \quad CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

قبلاً" گفتیم که در این رابطه می‌توان نوشت:

$$\frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = k_{\text{اسید}}$$

هر قدر مقدار k بزرگتر باشد نشانهٔ آن است که یونیزاسیون کاملتر بوده و تعداد بیشتری یون

جدول pH تقریبی برخی مواد معمولی



H^+ در محلول وجود دارد. بنابراین چنین اسیدی قویتر است. در اسیدهای قوی مقدار k بسیار بزرگ می‌باشد.

جـــدول زیر مقدار k را برای برخی از اسیدها نشان می‌دهد.

جدول ثابت تفکیک اسیدها در ۲۵°C [1]

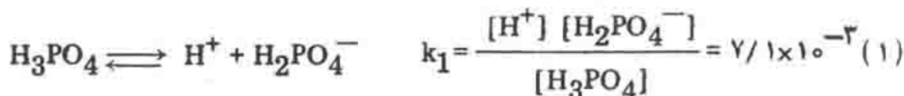
شمارهٔ ردیف	نام اسید	واکنش تفکیک اسید	k اسید
۱	اسید پرکلریک	$HClO_4 \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$	خیلی زیاد
۲	اسید کلریدریک	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	" "
۳	اسید نیتریک	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	" "
۴	اسید سولفوریک	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	" "
۵	یون سولفات ئیدروژن	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$۱/۳ \times ۱۰^{-۲}$
۶	اسید فسفریک	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$۷/۱ \times ۱۰^{-۳}$
۷	اسید فلوئوریدریک	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$۶/۸ \times ۱۰^{-۴}$
۸	اسید استیک	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$۱/۸ \times ۱۰^{-۵}$
۹	اسید کربنیک	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$۴/۴ \times ۱۰^{-۷}$
۱۰	سولفید ئیدروژن	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	۱×۱۰^{-۷}
۱۱	یون فسفات دی‌ئیدروژن	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$۶/۳ \times ۱۰^{-۸}$
۱۲	یون کربنات ئیدروژن	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$۴/۷ \times ۱۰^{-۱۱}$
۱۳	یون فسفات منوئیدروژن	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$۴/۴ \times ۱۰^{-۱۳}$
۱۴	یون سولفید ئیدروژن	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$۱/۳ \times ۱۰^{-۱۳}$
۱۵	آب	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$۰/۰۱۸ \times ۱۰^{-۱۴}$

قدرت اسیدی کاهش می‌یابد ↓

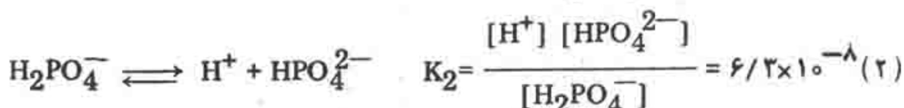
۱۹- اسیدهای چند پروتونی

در مورد اسیدهایی که بیش از یک پروتون دارند مانند اسید فسفریک، اسید کربنیک یا اسیدسولفیدریک، یونیزاسیون در بیش از یک مرحله صورت‌می‌گیرد. مثلاً" در مورد اسیدفسفریک می‌توان نوشت:

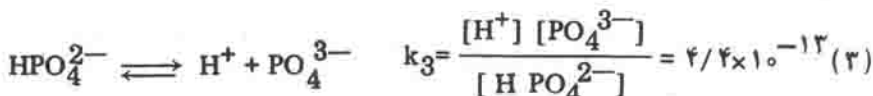
۱- این جدول و نظایر آن فقط برای مراجعه و مقایسهٔ قوت اسیدها می‌باشد، و دانش‌آموزان نباید در صدد حفظ کردن آنها باشند.



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad k_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = ۷/۱\times۱۰^{-۳} \quad (۱)$$



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = ۶/۳\times۱۰^{-۸} \quad (۲)$$



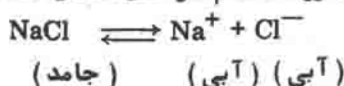
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad k_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = ۴/۴\times۱۰^{-۱۳} \quad (۳)$$

چنان که ملاحظه‌می‌شود در مراحل متوالی تفکیک تدریجا" مشکل‌تر می‌گردد. چرا؟

۲۰- اثر یون مشترک

آزمایش ــ ابزار ومواد مورد نیاز: لولهٔ آزمایش، پیپت یا قطره‌چکان، نمک طعام، اسید کلریدریک، دریک لولهٔ آزمایش محلول سیرشده‌ای از نمک طعام تهیه کنید. برای آن که اطمینان حاصل کنید که محلول سیرشده است اندکی بلورهای نمک طعام در محلول بریزید. چند لحظه صبر کنید تا اگر ذرات معلقی از نمک طعام درآن وجوددارد کاملا" ته نشین شود و تعادل برقرار گردد. حال بایک پیپت یا قطره‌چکان، چند قطره محلول غلیظ اسیدکلریدریک در لوله بریزید. چه مشاهده می‌کنید؟ آیا می‌توانید علت این پدیده را توضیح دهید؟

می‌دانید که محلول سیرشدهٔ یک مادهٔ جامد وقتی به دست می‌آید که مادهٔ حل شدنی به حالت جامد با ذرات موجود درمحلول در حال تعادل باشد. مثلا" در محلول سیرشدهٔ نمک طعام یونهای حاصل از یونیزاسیون نمک‌حل شده با بلورنمک‌طعام در حال تعادل هستند. یعنی



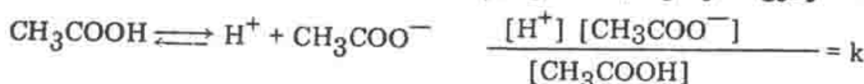
$$\underset{\text{(جامد)}}{NaCl} \rightleftharpoons \underset{\text{(آبی)}}{Na^+} + \underset{\text{(آبی)}}{Cl^-}$$

به‌یادداشته باشید که "هرگاه بر یک سیستم درحال تعادل تغییری تحمیل شود، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که تغییر تحمیل شده را تا سرحد امکان بی‌اثر سازد" (اصل لوشاتلیه). هرگاه در سیستم تعادلی نمک طعام، یونهای اضافی کلرید (یونهای Cl^- که با یونهای موجود در محلول مشترک است، به سیستم تحمیل کنیم، غلظت کلی یونهای Cl^- در این سیستم افزوده می‌شود. برای جبران این تغییر به‌ناچار باید تعدادی از یونهای Cl^- از محیط عمل خارج شود. در این راه، برخی از یونهای کلرید (Cl^-) با یونهای سدیم (Na^+) ترکیب می‌شوند و نمک طعام نامحلول به‌وجود می‌آورند. یعنی تعادل از سمت راست به چپ پیش می‌رود. این پدیده را از اثر یون مشترک می‌نامند.

پرسش ــ به‌نظر شما هرگاه درمحلول سیرشدهٔ نمک طعام، محلول اشباع شدهٔ نیترات‌سدیم ($NaNO_3$) وارد کنیم آیا تغییری ایجاد می‌شود؟ چرا؟

۳۱- محلولهای بوفر یا تامپون (Buffer Solutions)

هرگاه محلولی از یک اسید ضعیف مانند اسید استیک داشته باشیم ودرآن نمک این اسید را که‌ممکن‌است‌به صورت استات سدیم یا پتاسیم (CH_3COONa یا CH_3COOK) باشدبریزیم پدیدهٔ اثر یون مشترک را مجددا" خواهیم داشت:



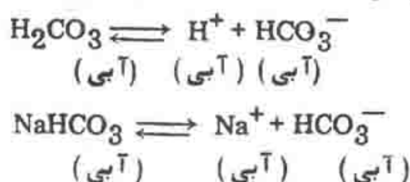
$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad \frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = k$$

چون استات سدیم یا پتاسیم تقریبا" به طور کامل یونیزه می‌شود، بنابراین مقدار زیادی یون مشترک‌استات (CH_3COO^-) وارد محلول‌می‌شود. برای ثابت‌ماندن مقدار k (ثابت تعادل)، ناگزیر مقداری از یونهای استات با یونهای H^+ پیوند یافته و مولکولهای اسید استیک را پدید می‌آورند که کاملا" یونیزه نیستند. در نتیجه غلظت یون H^+ در محلول کم می‌شود. چنین محلولی که شامل یک اسید ضعیف و نمک آن می‌باشد، خصوصیات ویژه‌ای دارد، برای مثال pH این محلول در مقابل اضافه کردن اندکی اسید مقاومت می‌نماید وتغییر چندانی پیدا نمی‌کند.

آزمایش ـ محلولی از اسیداستیک و استات سدیم در یک بشر کوچک تهیه کنید و در یک بشر کوچک دیگر آب خالص بریزید. pH هردو را به کمک کاغذ pH اندازه بگیرید. چند قطره از یک اسید قوی مانند HCl در هریک از دو بشر بریزید و pH آنها را بسنجید. آیا تفاوت محسوسی در pH می‌بینید؟

علت مقاومت‌محلول اول در مقابل تغییرات pH آن است که اغلب‌یونهای H^+ که از خارج واردمحلول‌شده با یونهای‌استات که به فراوانی‌در محلول وجود دارد ترکیب شده و مولکولهای کم یونیزهٔ اسید استیک پدید می‌آورند . در نتیجه pH محلول تقریبا" ثابت می‌ماند . بطور کلی محلولی که از مخلوط شدن یک اسیدضعیف و نمک آن و یا یک‌بازضعیف ونمک آن به‌دست می‌آید و نسبت به تغییرات pH مقاومت می‌کند محلول بوفر یا تامپون نامیده می‌شود.

محلولهای بوفر در پزشکی و داروسازی اهمیت فراوانی دارند. خون را نیز می‌توان یک محلول بوفر دانست. هرگاه با تزریق آمپول ویتامین C (اسید اسکوربیک) مقداری اسید وارد خون کنیم، به علت خاصیت بوفری یا تامپونی خون، pH آن چندان تغییری نمی‌کند و خطری ایجاد نمی‌شود. در اینجا می‌توان وجود اسیدکربنیک و کربنات ئیدروژن سدیم را در خون منشأ خاصیت بوفری دانست. یونیزاسیون این دو ماده ممکن است به صورت زیر نوشته شود:



$$\underset{(\text{آبی})}{H_2CO_3} \rightleftharpoons \underset{(\text{آبی})}{H^+} + \underset{(\text{آبی})}{HCO_3^-}$$

$$\underset{(\text{آبی})}{NaHCO_3} \rightleftharpoons \underset{(\text{آبی})}{Na^+} + \underset{(\text{آبی})}{HCO_3^-}$$

چنانچه ملاحظه می‌شود یون مشترک HCO_3^- می‌باشد.

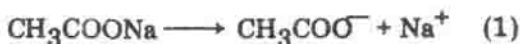
موادی نظیر کربنات ئیدروژن سدیم یا استات سدیم که باعث می‌شوند محلول بتواند در مقابل تغییرات pH مقاومت کند، مواد محافظ نامیده می‌شوند.

۲۲- ئیدرولیز

آزمایش ۱ ـ ابزار و مواد مورد نیاز: مقدار کمی استات سدیم را در کمی آب بریزید، چند قطره تورنسل به محلول اضافه کنید. محلول به چه رنگی در می‌آید؟ از این آزمایش چه نتیجه‌ای می‌توان گرفت؟

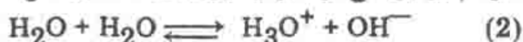
آزمایش ۲ ـ مقدار کمی کلرید آلومینیم را در آب حل کرده و چند قطره تورنسل به محلول اضافه کنید. محلول به چه رنگی در می‌آید؟ چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

آزمایشهای بالا نشان می‌دهد که محلول اول خاصیت بازی و محلول دوم خاصیت اسیدی دارد. در صورتی که استات سدیم وکلریدآلومینیم هر دو نمک هستند و هیچ‌کدام اسید یا باز نیستند ولی عملا" وقتی که در آب حل می‌شوند یکی خاصیت بازی ودیگری خاصیت اسیدی ظاهرمی‌کنند. علت آن است که هریک از این دو نمک وقتی که در آب حل شوند یونیزه می‌شوند. در مورد استات سدیم



$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ \quad (1)$$

چنان که قبلا" گفتیم آب نیز به مقدار کم یونیزه می‌شود تولید یونهای OH^- و H_3O^+ می‌نماید.

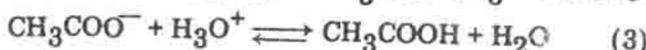


$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

هرگاه بین یونهای حاصل واکنشی انجام گیرد، این واکنشها مطابق احتمالات زیرمی‌باشد.

الف ـ برخوردمیان یونهای Na^+ و OH^- ـ واکنش بین این دو یون پیشرفت نمی‌نماید. علت عدم تشکیل یک ترکیب پایدار آن است که این دو یون در صورت ترکیب، NaOH را که یک بازقوی است و تقریبا" به طور کامل یونیزه می‌شود پدید می‌آورند.

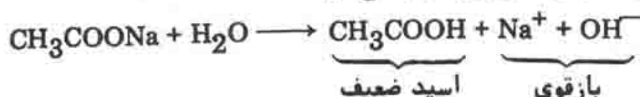
ب ـ برخورد میان یونهای H_3O^+ و CH_3COO^- به‌صورت زیر است:



$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O \quad (3)$$

این واکنش به علت آن که اسیداستیک اسید ضعیفی است وبه مقدار کم یونیزه می‌شود، پیشرفت می‌نماید. به علت آن که یون ئیدرونیم در واکنش ۳ مصرف می‌شود، در نتیجه واکنش تعادلی ۲ به سمت راست پیشرفت کرده و تعداد بیشتری از مولکولهای آب یونیزه می‌شود و غلظت یون OH^- افزایش می‌یابد. درنتیجه محلول خاصیت بازی پیدامی‌کند. اگر طرفین واکنشهای

۱ و ۲ و ۳ را باهم جمع کنیم واکنش زیر نتیجه می‌شود.



$$CH_3COONa + H_2O \longrightarrow \underbrace{CH_3COOH}_{\text{اسید ضعیف}} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{\text{بازقوی}}$$

به همین دلیل محلول استات سدیم، فنل‌فتالئین را به رنگ ارغوانی در می‌آورد.

این عمل که یک نمک با آب واکنش داشته و اسید و باز به وجود می‌آورد ئیدرولیز (Hydrolysis) نام دارد و عکس عمل خنثی شدن است.

تمرین

۱ــ واکنش یونی ئیدرولیز کلریدآلومینیم را بنویسید وعلت اسیدی بودن محلول آن را توضیح دهید.

۲ــ واکنش ئیدرولیز استات آلومینیم را بنویسید.

۳ــ واکنش ئیدرولیز استات امونیم را بنویسید و با مراجعه به جدول ثابت تفکیک یونی صفحهٔ (۴۲) تعیین کنید محلول حاصل چه خاصیتی دارد.

۴ــ pH محلول نمکهای NH_4Cl ، $MgSO_4$ ، Na_2CO_3 و KNO_3 را اندازه بگیرید و در هر مورد علت تغییرات pH را بیان کنید.

۵ــ چهار نمک گوناگون را طوری انتخاب کنیدکه‌مشخصات‌هریک‌با موقعیت‌آن درخانه‌های خالی جدول مقابل مطابقت نماید. در هرمورد معین کنید که محلول آن نمک چه خاصیتی‌دارد (اسیدی، بازی یا خنثی).

باز / اسید	قوی	ضعیف
قوی		
ضعیف		

۲۳ـ حاصل‌ضرب حلالیت

در بحث مربوط به اثر یون مشترک گفتیم که در محلولهای سیرشده بین مادهٔ حل شدنی در حالت جامد و یونهای موجود در محلول یک تعادل برقرار است. در سالهای پیش دیدیم‌که قابلیت حل شدن نمکهای مختلف، متفاوت است. در مورد برخی از نمکها قابلیت حل شدن به قدری‌کم‌است که ما آنها را عملا" نامحلول می‌دانیم. ولی می‌دانید که این نمکها نیز به مقدار خیلی کم در آب حل شده ومحلول سیرشده‌ای تولید می‌کنند که مانند سایر محلولهای سیرشده به حالت تعادل در می‌آیند.

آزمایش ــ در یک لولهٔ آزمایش به ارتفاع ۳ تا ۴ سانتیمتر محلول نیترات نقره بریزید و به‌آن قطره قطره آب نمک اضافه کنید. چه مشاهده می‌کنید؟ معادلهٔ واکنش را بنویسید.

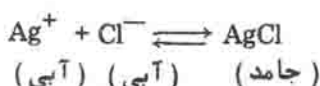
.....+..... ⟶ ....+..........

محلول‌را اندکی آرام نگاه دارید تا قسمت اعظم رسوب ته نشین شود. مجددا" چندقطره آب نمک بریزید وعمل را آن‌قدر تکرار کنید تا مطمئن شوید که دیگر واکنشی انجام نمی‌گیرد. با ته‌نشین شدن رسوب سفید رنگ AgCl چنین به نظر می‌رسد که دیگر یون Ag^+ در محلول وجود ندارد. حال چند قطره محلول یدیدپتاسیم به محلول بیفزایید. چه‌مشاهده می‌کنید؟

پیدایش رسوب زرد رنگ AgI یدید نقره وجود چه یونـــی را در محلول نشان می‌دهد؟ معادلهٔ واکنش را بنویسید.

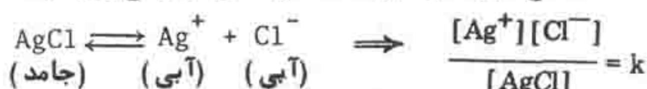
......+...... ⟶ ....+.........

این آزمایش به خوبی وجود تعادل زیر را میان رسوب AgCl ویونهای تشکیل دهندهٔ آن نشان می‌دهد:



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$$
(آبی) (آبی) (جامد)

به زبان دیگر با وجود ته نشین شدن رسوب AgCl اندکی از یونهای Ag^+ نیز در محلول وجود دارد. برای رابطهٔ تعادلی کلریدنقره نیز مانند هرتعادل دیگر می‌توان نوشت:



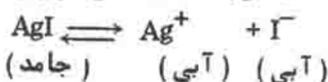
$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad \Longrightarrow \quad \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = k$$
(جامد) (آبی) (آبی)

چون AgCl درآب‌خیلی کم حل می‌شود، تغییرات جزئی حاصل از حل شدن، روی‌مقدار آن اثر نمی‌گذارد. در نتیجه می‌توان مقدار AgCl را ثابت در نظر گرفت ونوشت:

$$[Ag^+][Cl^-] = k[AgCl] = k_{sp}$$

مقدار ثابت k_{sp} که حاصل ضرب غلظت یونهای حاصل از حل‌شدن می‌باشد، ثابت حاصل ضرب انحلالی[1] نامیده می‌شود. این مقدار در مورد کلریدنقره در ۲۵°C برابر $۱/۵\times۱۰^{-۱۰}$ اندازه‌گیری شده است. $[Ag^+]\ [Cl^-] = k_{sp} = ۱/۵\times۱۰^{-۱۰}$

چنان‌که‌در آزمایش قبلی دیدید، یدیدنقره را نیز معمولا" جزء نمکهای نامحلول به‌حساب می‌آوریم‌ولی‌این نمک نیز مانند سایر نمکهای نامحلول، در آب به مقدار بسیار کم حل می‌شود. قابلیت‌حل شدن این نمک از کلریدنقره کمتر است وحاصل ضرب حلالیت آن در زیر تعیین شده است.



$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$
(جامد) (آبی) (آبی)

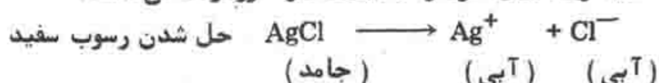
$$[Ag^+]\ [I^-] = k_{sp} = ۱/۵\times۱۰^{-۱۶}$$

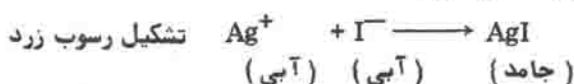
چنان که ملاحظه می‌شود این مقدار کمتر از حاصل ضرب حلالیت کلریدنقره است. بنابراین با وارد کردن یون یدید، در محلول سیر شدهٔ کلرید نقره واکنش جدیدی میان I^- و Ag^+ در محلول برقرار شده و تعادل سیستم به‌سوی تولید رسوب زرد رنگ AgI پیش می‌رود.

---

۱ ــ ثابت حاصل ضرب حلالیت = Solubility Product Constant

بنابراین اگر در یک لولهٔ آزمایش مقداری کلرید نقره را در آب بریزیم و به آن یدید پتاسیم اضافه کنیم کلرید نقرهٔ سفید رنگ جای خود را به یدید نقرهٔ زردرنگ می‌دهد.





درعمل می‌توان تمام کلریدنقره را به یدید نقره تبدیل کرد.

جدول زیر حاصل‌ضرب انحلالی برخی مواد شیمیایی معروف به رسوبها را نشان می‌دهد. (در $۲۵^{\circ}C$)

ماده	k_{sp}	ماده	k_{sp}
$Al(OH)_3$	$۳/۷\times۱۰^{-۱۵}$	$MgCO_3$	$۲/۶\times۱۰^{-۵}$ (۱۲°)
$BaCO_3$	$۸/۱\times۱۰^{-۹}$	$Mg(OH)_2$	۴×۱۰^{-۱۴} (۱۸°)
$BaCrO_4$	$۲/۴\times۱۰^{-۱۰}$ $(۲۸^{\circ}C)$	HgS	۴×۱۰^{-۵۳}
$BaSO_4$	$۱/۵۸\times۱۰^{-۱۰}$	Hg_2Cl_2	۲×۱۰^{-۱۸}
CaS	$۳/۶\times۱۰^{-۲۹}$ (۱۸°)	Hg_2I_2	$۱/۲\times۱۰^{-۲۸}$
$CaCO_3$	$۰/۸۷\times۱۰^{-۸}$	$AgBr$	$۷/۷\times۱۰^{-۱۳}$
$CaSO_4$	$۱/۹۵\times۱۰^{-۴}$ (۱۰°)	$AgCl$	$۱/۵۶\times۱۰^{-۱۰}$
COS	۳×۱۰^{-۲۶} (۱۸°)	Ag_2CO_3	$۶/۱۵\times۱۰^{-۱۲}$
CuS	$۸/۵\times۱۰^{-۴۵}$ (۱۸°)	Ag_2CrO_4	۹×۱۰^{-۱۲}
$CuCl$	$۱/۰۲\times۱۰^{-۶}$	$Ag_2Cr_2O_7$	۲×۱۰^{-۷}
CuI	$۵/۰۶\times۱۰^{-۱۲}$	$AgOH$	$۱/۵۲\times۱۰^{-۸}$
$Fe(OH)_3$	$۱/۱\times۱۰^{-۳۶}$ (۱۸°)	AgI	$۱/۵\times۱۰^{-۱۶}$
FeS	$۳/۷\times۱۰^{-۱۹}$ (۱۸°)	Ag_2S	$۱/۶\times۱۰^{-۴۹}$ (۱۸°)
$PbCrO_4$	$۱/۷۷\times۱۰^{-۱۴}$ (۱۸°)	$SrCO_3$	$۱/۶\times۱۰^{-۹}$
PbI_2	$۱/۳۹\times۱۰^{-۸}$	$SrSO_4$	$۳/۸۱\times۱۰^{-۷}$ (۱۸°)
$PbSO_4$	$۱/۰۸\times۱۰^{-۸}$ (۱۸°)	$Zn(OH)_2$	$۱/۸\times۱۰^{-۱۴}$
PbS	$۳/۴\times۱۰^{-۲۸}$ (۱۸°)	ZnS	$۱/۲\times۱۰^{-۲۳}$ (۱۸°)
Li_2CO_3	$۱/۷\times۱۰^{-۳}$		

بدیهی است هرچه مقدار k_{sp} کمتر باشد، میزان نامحلول بودن ماده بیشتر است. مثلا" در مورد رسوب سیاه رنگ سولفید مس CuS مقدار k_{sp} بسیار کوچک وبرابر $۸/۵ \times ۱۰^{-۴۵}$ می‌باشد. کم بودن این عددنشانهٔ شدت تمایل سولفیدمس به ته نشین شدن وعدم آمادگی آن برای حل شدن در آب می‌باشد.

برعکس‌جدول‌نشان‌می‌دهدکه‌حاصل‌ضرب‌حلالیت‌سنگ‌گچ $CaSO_4.2H_2O$ نسبتا" زیادوبرابر $۱/۹۵ \times ۱۰^{-۴}$ می‌باشد. زیادبودن نسبی عدد k_{sp} دراین مورد نشانهٔ تمایل قابل ملاحظهٔ‌سنگ گچ به حل شدن می‌باشد. وجود آثار سولفات کلسیم در آبهای طبیعی گواه براین‌امراست.

پرسش ۱ــ با استفادهٔ از جدول حاصل‌ضرب انحلالی تعیین کنید که قابلیت حل شدن رسوب آجری رنگ $Fe(OH)_3$ بیشتر است یا رسوب سفید رنگ $Al(OH)_3$.

پرسش ۲ــ هالوژنیدهای نقره را به ترتیب قابلیت حل‌شدن، کنار یکدیگر قراردهید. آیا نظام خاصی در این مورد جلب توجه می‌نماید؟ این نظام چیست؟ چه رابطه‌ای میان شعاع اتم هالوژن و قابلیت حل شدن هالوژنید نقره وجود دارد؟

پرسش ۳ــ قابلیت‌حل شدن سولفاتهای فلزات‌کلسیم، استرنسیم و باریم را که در گروه دوم جدول تناوبی هستند در کناریکدیگر قراردهید. آیا نظام خاصی در این مورد نیز وجود دارد؟ چه رابطه‌ای میان شعاع اتم این فلزات و قابلیت حل‌شدن سولفاتهای آنها وجوددارد؟

۲۴ـ مواد محلول و نامحلول

می‌دانید که قابلیت حل شدن مواد مختلف در آب متفاوت است. برخی از مواد زیاد در آب حل می‌شوند و برخی کمتر در آب محلولند. به‌یاددارید که در سال گذشته گفتیم که حتی شیشه نیز به مقدار کم در آب حل‌شده و ازحل شدن و ئیدرولیز نمکهای آن محلولی به دست می‌آید که خاصیت قلیایی دارد[1]. شیمی‌دانها برای آسانی‌کار، به‌طور کلی موادی را که قابلیت حل شدن آنها زیاد و از ۰/۱ مول در لیتر بیشتر باشد محلول می‌نامند مثلا" نمک طعام در $۲۰^{\circ}C$ می‌تواند در حدود ۶ مول در لیتر حل شود. پس می‌گوییم نمک طعام درآب محلول است. اگر قابلیت حل شدن‌ماده‌ای از ۰/۰۰۱ مول در لیتر کمتر باشد نامحلول نامیده می‌شود. مثلا" قابلیت‌حل‌شدن‌کلریدنقره در $۲۰^{\circ}C$ درحدود ۰/۰۰۱۴۳۵ گرم درلیتر می‌باشد که معادل $\frac{۰/۰۰۱۴۳۵}{۱۴۳/۵} = ۰/۰۰۰۰۱$ مول می‌باشد و ما آن را نامحلول می‌دانیم. موادی‌که قابلیت حل شدن آنها بیشتر از ۰/۰۰۱ مول و کمتر از ۰/۱ مول در لیتر باشد، کم محلول نامیده می‌شوند.

۱ــ اگر بخواهید این آزمایش را انجام دهید باید شیشه را نرم‌کوبیده و در ظرفی بریزید و به آن آب اضافه‌کنید و چند قطره محلول فنل‌فتالئین به آن بیافزایید، محلول ارغوانی رنگ می‌شود.

مانندسولفات کلسیم که درحدود ۰/۰۱۴ مول در لیتر (در $10^\circ C$) در آب حل می‌شود. حال با استفاده از دانستنیهایی‌که تا کنون‌کسب‌کرده‌اید، می‌توانید پیشگویی کنید که چه واکنشهایی را می‌توان کامل به حساب آورد.

واکنش کامل و تعادلی

در فصل قبل دیدید که برخی از واکنشهای شیمیایی تعادلی هستند. همچنین دانستید که در یک واکنش تعادلی اگر یکی از مواد از محیط عمل خارج گردد یا غلظت آن در محیط کم شود، واکنش در جهت ایجاد این ماده پیش می‌رود، شکلهای زیر حالتهایی را نشان می‌دهند

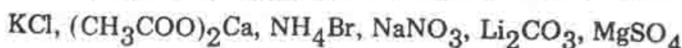


تشکیل گاز   تشکیل رسوب   ماده‌ای که تقریباً" یونیزه نمیشود

که واکنش در آن موارد تقریباً" کامل است.

تمرین

۱ ــ یونهای حاصل از حل شدن هریک از نمکهای زیر را در آب بنویسید.



$KCl, (CH_3COO)_2Ca, NH_4Br, NaNO_3, Li_2CO_3, MgSO_4$

۲ــ مواد زیر به‌نسبتهای مختلف در آب‌حل می‌شوند. حل شدن کدام‌یک یونی و کدام‌یک مولکولی است. کدام یک از این محلولها الکترولیت است. یدیدسزیم (CsI)متانل(CH_3OH) نیترات پتاسیم (KNO_3) ،گلیسرین، نیترات امونیم(NH_4NO_3)، شکر.

۳ــ واکنشهای زیر را با مدل نقطه‌ای برای نمایش الکترونها نشان دهید.



$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$



$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$



$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$

۴ــ معادلهٔ واکنشهای زیر را بنویسید (به صورت مولکولی و به صورت یونی).

اسید کلریدریک + ئیدروکسید باریم ⟵

نیترات باریم + سولفات سدیم ⟵

کربنات سدیم + اسید سولفوریک ⟵

ئیدروکسید باریم + اسید سولفوریک ⟵

۵ــ ۲۰cc اسیدسولفوریک ۱۸مولار را به حجم کل یک لیتر می‌رسانیم. غلظت مولی و نرمالیتهٔ این محلول را حساب کنید.

۶ــ محلول تامپون چیست؟ فایدهٔ آن را ذکر کنید.

۷ــ ئیدروکسید آلومینیم یک مادهٔ آمفوتر است. واکنش اثر آن را با یک اسید و یک باز بنویسید.

۸ــ محلول هریک از نمکهای زیر درآب چه خاصیتی دارد (اسیدی، بازی، خنثی)؟ چرا؟

الف ــ	Na_2CO_3	ث ــ	$Al_2(SO_4)_3$	خ ــ	NH_4I
ب ــ	CaS	ج ــ	$MgSO_4$	د ــ	$NaHSO_4$
پ ــ	$FeCl_3$	چ ــ	$KHCO_3$	ذ ــ	$AlCl_3$
ت ــ	$(NH_4)_2SO_4$	ح ــ	$AgNO_3$	ر ــ	CH_3COONa

۹ــ برای آن که pH آب خالص از ۷ به ۳ برسد چه مقدار اسیدنیتریک باید به یک‌لیتر آب اضافه کرد؟

۱۰ــ برای آن که pH آب خالص از ۷ به ۱۰ برسد چه مقدار KOH در یک لیتر محلول باید موجود باشد؟

۱۱ــ در زیر غلظت یون ئیدرونیم محلول داده شده است. در هرمورد pH را حساب‌کرده خاصیت محلول را معین کنید.

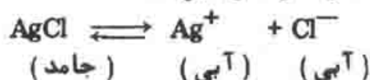
۱ مولار ۰/۱ مولار ۰/۰۰۱ مولار 1×10^{-7} مولار 10^{-9} مولار 10^{-12} مولار

۱۲ــ در هریک از مواد زیر pH راحساب کنید. غلظت یون OH^- داده شده است:

۰/۱ مولار ۰/۰۰۱ مولار 10^{-5} مولار 10^{-7} مولار

۱۳ــ چرا عبوردادن گاز HCl در محلول سیر شدهٔ آب نمک باعث پیدایش رسوب سفید می‌گردد؟

۱۴ــ تعادل زیر را که در محلول آبی وجوددارد در نظر بگیرید.



$$\underset{(\text{جامد})}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{آبی})}{Ag^+} + \underset{(\text{آبی})}{Cl^-}$$

اضافه‌کردن محلول سیرشدهٔ KCl به محلول چه اثری بر غلظت یون Ag^+ دارد؟ برغلظت Cl^- چطور؟ بر مقداررسوب AgCl چه اثری دارد؟

۱۵ــ چرا نیترات پتاسیم در اسید نیتریک کمتر حل می‌شود تادرآب خالص؟

۱۶ــ 50^{cc} محلول سولفات سدیم (Na_2SO_4) ۰/۵ مولار را به 50^{cc} محلول ئیدروکسید باریم ۰/۵ مولار می‌افزاییم. معادلهٔ واکنش را بنویسید و وزن رسوب تولید شده‌را حساب کنید.

۱۷ــ 20^{cc} محلول اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار را با 30^{cc} محلول اسیدکلریدریک ۰/۲ مولار مخلوط می‌کنیم. مولاریتهٔ محلول را حساب کنید.

۱۸ــ 200^{cc} محلول ۰/۴مولار Na_2SO_4 را با 300^{cc} اسیدسولفوریک ۰/۲۵ مولار مخلوط می‌کنیم بافرض این که هردو ترکیب ۱۰۰٪ یونیزه هستند، غلظت یونهای H^+ و Na^+ و SO_4^{2-} را حساب کنید.

۱۹ــ چند cc محلول ۰/۴ مولارنیترات باریم برای تشکیل رسوب کامل از 25^{cc} محلول ۰/۸ مولار سولفات پتاسیم لازم است؟

۲۰ــ نرمالیتهٔاسیدکلریدریک را بااستفاده از کربنات‌سدیم بی‌آب و خالص معین می‌کنیم. در یک آزمایش برای خنثی کردن ۰/۵۳ گرم کربنات سدیم 30^{cc} از یک محلول اسید کلریدریک مصرف شده است. نرمالیتهٔ اسید را حساب کنید.

۲۱ــ برای خنثی کردن هریک از محلولهای زیر چند cc اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال لازم است؟

الف ــ 25^{cc} محلول سود ۱ نرمال

ب ــ 100^{cc} محلول NH_3 ۰/۵ نرمال

پ ــ 50^{cc} محلول ئیدروکسیدباریم ۰/۱ نرمال

ت ــ 125^{cc} محلول Na_2CO_3 ۲ نرمال

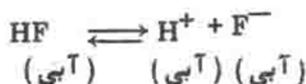
۲۲ــ اگر فرض کنیم که وزن حجمی آب در ۲۵ درجهٔ سانتیگراد برابر با۱ گرم بر سانتیمتر مکعب است .

الف ــ تعیین کنید هر لیتر آب ۲۵ درجه شامل چند مول آب می‌باشد.

ب ــ می‌دانید که در آب خالص $[H^+]=10^{-7}$ است. مقدار k را در رابطهٔ تعادلی زیر حساب کنید.

$$\frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = k$$

۲۳ــ گاز فلوئوریدئیدروژن در آب‌حل می‌شود و اسیدنسبتا" ضعیفی پدیدمی‌آورد. هرگاه واکنش یونیزاسیون آن را بهصورت زیر بنویسیم:



تعیین کنید که چگونه هریک از تغییرات زیر بر غلظت یون H^+ اثر می‌گذارد:

الف ــ محلول را حرارت می‌دهیم مقداری از HF بصورت گاز خارج می‌شود.

ب ــ مقداری کلریدکلسیم درمحلول می‌ریزیم (می‌دانید که فلوئوریدکلسیم در آب خیلی کم حل می‌شود).

پ ــ مقداری NaF به محلول اضافه می‌کنیم.

۲۴ــ ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول پتاس با pH برابر ۱۳ بوسیله چند میلی‌لیتر اسید کلرئیدریک نیم نرمال خنثی میشود؟

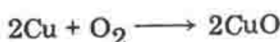
فصل ۲

اکسیداسیون واحیا - الکتروشیمی

۱- پیش گفتار

شیمی‌دانان‌مدتهاست که اصطلاحات اکسیداسیون واحیا را به کار می‌برند. سوختن زغال در هوا و زنگ زدن لوازم آهنی همچنین تیره رنگ شدن سکه‌ها و وسایل آشپزخانه را مثالی از اعمال اکسیداسیون می‌دانند، درصورتی‌که استخراج فلزها را از سنگ معدن آنها نمونه‌ای از واکنشهای احیا می‌شناسند.

ازقدیم ترکیب شدن یک‌فلزمانند مس باهوا اکسیدشدن نام‌داشت .می‌دانیدکه‌دراین عمل، فلز براق مس به مادهٔ سیاه‌رنگی تبدیل می‌گردد.



$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO$$

شیمی‌دانان برای "حیات‌بخشیدن" به فلز و به دست آوردن‌مجددآن،مادهٔگردسیاه رنگ‌را با زغال چوب‌مخلوط‌کرده حرارت می‌دادند. دراین واکنش اکسید مس به فلز مس احیا می‌شود.



$$2CuO + C \longrightarrow 2Cu + CO_2$$

تعریف و تفسیری که سابقا" برای اکسیداسیون و احیا به کار می‌رفت، محدود بود و شامل انواع به خصوصی از واکنشهای شیمیایی می‌شد. مطابق تعریف قدیمی، اکسیداسیون یا اکسید شدن، واکنشی است که درآن یک عنصر یا یک ترکیب شیمیایی اکسیژن به دست می‌آورد یا یک ترکیب شیمیایی ئیدروژن از دست می‌دهد. مثالهای زیر این مطلب را روشن می‌کند.

مثال اول ــ واکنش سوختن گوگرد



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

در این واکنش، کدام عنصر اکسید می‌شود؟

مثال دوم ــ واکنش سولفید ئیدروژن با کلر



$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + S$$

در این واکنش چه ماده‌ای ئیدروژن از دست می‌دهد و اکسید می‌شود؟

احیا شدن‌نیز مطابق‌تعریف قدیمی، شامل ازدست‌دادن اکسیژن و یاگرفتن ئیدروژن‌است.

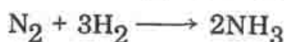
مثال اول ــ احیا شدن سنگ معدن اکسید آهن و استخراج فلز آهن از آن.



$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

دراین واکنش کدام ترکیب احیا می‌شود؟ کدام ترکیب اکسید می‌شود؟

مثال دوم ــ واکنش گاز نیتروژن با گاز ئیدروژن و تولید گاز امونیاک.



$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

در اینجا نیتروژن، ئیدروژن می‌گیرد و احیا می‌شود.

با کشف ساختمان اتم و آگاهی از نقش الکترون در واکنشهای شیمیایی، دید تازه‌تری نسبت به واکنشهای اکسیداسیون و احیا پیداکرده‌ایم. مطابق این دید، اکسیداسیون و احیا را واکنشی مربوط به دادن و گرفتن الکترون می‌دانیم و این تعریف علاوه بر موارد محدودی که شامل دادو ستد اکسیژن و ئیدروژن است، بسیاری از انواع دیگر واکنشهای شیمیایی را نیز در بر می‌گیرد.

سال گذشته در مبحث پیوندهای شیمیایی به یک مفهوم اساسی و مهم رسیدید که مطابق آن "تمایل اتمها و مولکولها این است که بامبادلهٔ الکترون یا به اشتراک گذاشتن آن به‌سطح انرژی پائین‌تری برسند".

بنابراین جای شگفتی نیست که مسئلهٔ اکسیداسیون و احیا نیز ارتباط نزدیکی باهمین مفهوم داشته باشد بطوری‌که می‌توان گفت: مواد گوناگون در واکنشهای اکسیداسیون واحیا شرکت می‌کنند تا در مجموع به موادی برسند که دارای سطح انرژی پایین‌تری هستند.

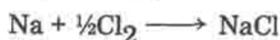
دراین‌فصل‌با مفهوم وسیع اکسیداسیون و احیا و ارتباط‌آن با پدیده‌های انتقال الکترون و جریان الکتریسیته آشنا می‌شوید و به برخی موارد کاربرد و اهمیت این پدیده‌ها در زندگی پی می‌برید.

۲ـ مفهوم جدید اکسیداسیون واحیا

باتوجه به نقش مبادلهٔ الکترون در واکنشهای شیمیایی، اکسیداسیون و احیا به صورت‌زیر تعریف می‌شود.

(ماده‌ای که یک یا چند الکترون از دست بدهد، اکسید می‌شود و ماده‌ای که یک یا چند الکترون به دست آورد، احیا می‌گردد [۱]).

مثال اول ــ بررسی اکسیداسیون و احیا در واکنش فلز سدیم با گاز کلر: می‌دانید که فلز گداختهٔ سدیم در گاز کلر به شدت می‌سوزد و جامدیونی کلرید سدیم را پدید می‌آورد.

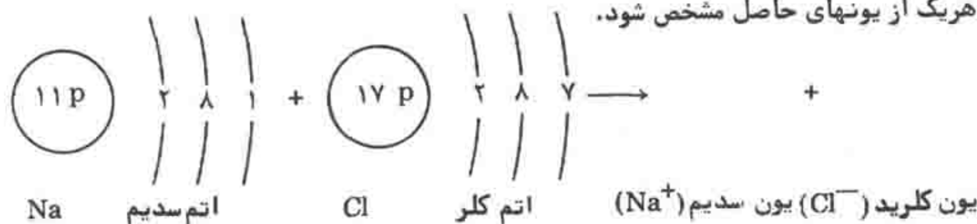


$$Na + \tfrac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NaCl$$

۱ــ باید توجه داشت که در تمام موارد، انتقال الکترون به طور کامل از ماده‌ای به مادهٔ دیگر صورت نمی‌گیرد. در مورد موادی چون HCl که پیوند درآنها قطبی است، عنصری (مانند H) که با دور شدن الکترون از آن به قطب مثبت تبدیل می‌شود، عنصر اکسید شده و عنصر دیگر (مانند Cl) که الکترونها را به خود نزدیک کرده و به قطب منفی تبدیل می‌گردد، عنصر احیا شده به حساب می‌آوریم. درآینده (در مبحث عددهای اکسیداسیون) در این باره بررسی بیشتری به عمل خواهد آمد.

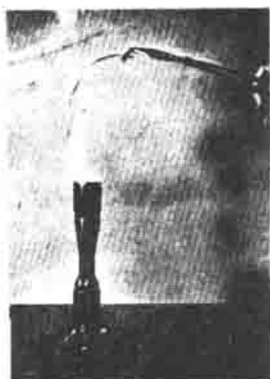
دانستنیهای گذشتهٔ شمادر مورد این ترکیب یونی نشان می‌دهد که در اینجا انتقال الکترون صورت می‌گیرد.

باتوجه به کم بودن الکترونگاتیوی[1] سدیم و زیاد بودن آن در مورد کلر، می‌توان دلیلی برای‌آسان بودن انتقال الکترون بیان کرد. شکل زیر را طوری تکمیل کنید که‌ساختمان الکترونی هریک از یونهای حاصل مشخص شود.



پرسش ــ باتوجه به‌آرایش الکترونی، یون سدیم پایدارتراست یا اتم سدیم ؟ چرا ؟

مثال دوم ــ باسوختن فلز منیزیم در گاز اکسیژن آشنا هستید. واکنش میان این دوعنصر نیزهمراه با ازدست دادن‌مقدار زیادی انرژی و رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر در اکسیدمنیزیم می‌باشد.



سوختن سریع نوار منیزیم در هوا
مثال خوبی برای واکنشهای
اکسیداسیون و احیاست

۱ــ در شیمی سال‌گذشته (فصل پیوندهای‌شیمیایی)، از الکترونگاتیوی به عنوان مقیاسی برای نشان دادن تمایل عنصر به جذب الکترون استفاده کردیم و جدولی را برای نشان دادن مقدار عددی آن معرفی کردیم. مطابق این جدول، عناصر سمت راست جدول تناوبی الکترو‌نگاتیوی‌بیشتری دارند. مثال این عناصر هالوژنهامی‌باشد که تمایل زیادی برای جذب الکترون و تبدیل شدن به یونهای منفی دارند. برعکس، عناصر سمت چپ جدول الکترو نگاتیوی کمتری داشته و آمادگی آنها برای جذب الکترون و تبدیل به یون منفی کمتر است. بیشترین الکترو ــ نگاتیوی در جدول نامبرده به فلوئور تعلق دارد که در گوشه بالاو سمت راست جدول تناوبی است. کمترین الکترونگاتیوی نیز در فلز سزیم دیده می‌شود که تقریباً" پایین ترین عنصر سمت چپ جدول می‌باشد (مطابق مقیاس جدول ضمیمهٔ آخر کتاب، الکترو نگاتیوی فلوئور ۴ و الکترونگاتیوی سزیم ۰/۷ است)

تمرین

۱ــ باتوجه‌به‌این‌که عدداتمی منیزیم ۱۲ و ازآن اکسیژن ۸ می‌باشد و با مراجعه به‌جدول الکترونگاتیوی عناصر در ضمیمهٔ آخر کتاب.

اولا" ــ عبارتهای زیر را به صورت صحیحی بیان کنید:

اتم منیزیم‌الکترون $\frac{\text{می‌گیرد}}{\text{می‌دهد}}$ و به یون منیزیم $\frac{\text{اکسید}}{\text{احیا}}$ می‌شود.

اتم اکسیژن الکترون $\frac{\text{می‌گیرد}}{\text{می‌دهد}}$ و به یون اکسید $\frac{\text{اکسید}}{\text{احیا}}$ می‌شود.

ثانیا" ــ شکل ساختمان الکترونی اتمهای شرکت کننده در واکنش،و یونهای به دست آمده را مانند مثال قبلی رسم کنید.

ثالثا"ــ از اتمهای منیزیم و اکسیژن، کدام یک اکسیدکننده وکدام یک احیا کننده است؟

۲ــ با خط‌زدن روی کلمه‌های نادرست، عبارتهای صحیحی به دست آوریدو مشخص کنید که هریک از آنها به‌آرایش الکترونی چه نوع گاز بی‌اثری می‌رسد؟

هنگام ترکیب فلز کلسیم با گوگرد:

اتم کلسیم با $\frac{\text{گرفتن}}{\text{دادن}}$ الکترون $\frac{\text{اکسید}}{\text{احیا}}$ می‌شود

اتم گوگردبا $\frac{\text{گرفتن}}{\text{دادن}}$ الکترون $\frac{\text{اکسید}}{\text{احیا}}$ می‌شود

نیمه واکنشهای اکسیداسیون و احیا

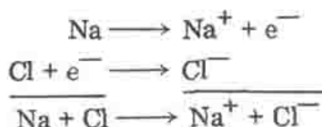
همان‌طوری‌که‌دیده شد در واکنش‌اکسیداسیون‌و احیا،یک‌یا چند الکترون از اتم الکترون‌ــ دهنده به اتم الکترون گیرنده انتقال می‌یابد. می‌توان فرآیند انتقال الکترون را به دو بخش از دست دادن الکترون و به‌دست آوردن آن تقسیم کرد و هریک را به وسیلهٔ یک "نیمه واکنش" نمایش داد. برای مثال واکنش سدیم و کلر را به‌وسیلهٔ دو نیمه‌واکنش زیر نشان می‌دهند.


$Na \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$ نیمه واکنش اکسیداسیون


$Cl^{\cdot} + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}$ نیمه واکنش احیا

بدیهی است که نیمه واکنشهای اکسیداسیون و احیا همواره در کناریکدیگر صورت‌می‌گیرد، تا امکان جداشدن الکترون از یک جزء و انتقال آن به جزء دیگر فراهم گردد. به همین دلیل واکنش کلی انتقال الکترون را "اکسیداسیون‌و احیا" می‌نامند.

اگر دونیمه واکنش مربوط به دادوستد الکترون بیان سدیم‌وکلر را به صورت زیر جمع‌کنیم به معادلهٔ کلی واکنش اکسیداسیون و احیا می‌رسیم.


$$\begin{array}{l} Na \longrightarrow Na^{+} + e^{-} \\ Cl + e^{-} \longrightarrow Cl^{-} \\ \hline Na + Cl \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-} \end{array}$$

تمرین

۱ــ نیمه واکنشهای مربوط به سوختن منیزیم در اکسیژن را بنویسید و از جمع کردن آنها به معادلهٔ کلی واکنش برسید .

۲ــ معادلهٔ واکنشهای زیر را بررسی نموده تعیین کنید که کدام ماده اکسید شده و کدام یک احیا شده است؟ درهرمورد استدلال خودرا برحسب تعریفهای قدیمی اکسیداسیون و احیا و یا تعریف الکترونی آن بیان کنید.

الف ــ



$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl$

ب ــ



$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$

پ ــ



$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

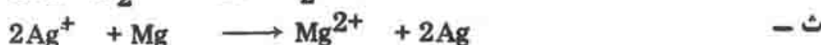
(جامد) (آبی) (جامد) (آبی)

ت ــ



$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

ث ــ



$2Ag^{+} + Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2Ag$

(آبی) (جامد) (آبی) (جامد)

۳ـ رقابت عناصر برای الکترون

اکنون که اکسیداسیون و احیا رانوعی دادوستد الکترون دانستید بجاست از خود بپرسید که هرگاه دوعنصربرای از دست دادن الکترون با یکدیگر رقابت کنند، کدام یک برنده می‌شود؟ چگونه می‌توان تشخیص داد که رقابت یک عنصر برای الکترون از دیگری بیشتر است؟

بجاست که نگاه مجددی به نتایج آزمایش احیای اکسید مس بیفکنیم تا در ابتدا رقابت برای اکسیژن را درآن بررسی کنیم. معادلهٔ واکنش به قرارزیر بود.



$CuO + C \longrightarrow Cu + CO_2$

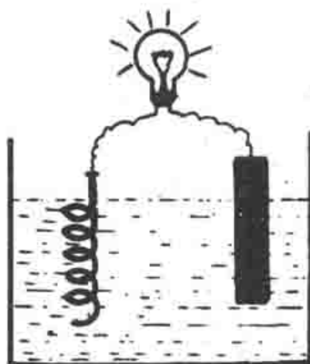
می‌دانید که زغال به آسانی می‌سوزد. به زبان دیگر کربن تمایل زیادی برای ترکیب با اکسیژن و اکسید شدن دارد. درصورتی که فلز مس چنین تمایلی از خودنشان نمی‌دهد و به کندی اکسید می‌شود (لوازم مسی خیلی دیرزنگ می‌زنند). دراین آزمایش عملا" می‌بینیم که تمایل زغال برای اکسیژن بیشتر است زیرا زغال اکسیژن را از اکسیدمس می‌گیرد ومس‌قرمز رنگ را به‌جا می‌گذارد. به عبارت‌دیگر در اینجا کاملا" محسوس است که در میدان رقابت میان‌کربن و مس برای اکسیژن، برد با کربن است.

با توجه به نقش الکترون در اکسیداسیون و احیا بجاست که مسئلهٔ رقابت برای الکترون را نیز از راه انجام‌دادن چند آزمایش و جمع‌آوری مشاهدات گوناگون بررسی کنیم تا به‌جدول ساده‌ای برای نشان دادن رقابت عناصر معروف برای الکترون برسیم. وبه کمک آن پیشگویی کنیم‌که‌درمیدان رقابت برای الکترون، چه عنصری الکترون‌دهنده و چه عنصری الکترون گیرنده استو یا این که چه واکنشی در زمینهٔ اکسیداسیون و احیا انجام‌پذیر است و بالاخره به نوعی

مقیاس کمی برای تشخیص میزان تمایل این واکنشها به انجام شدن برسیم.

آزمایش اول ــ ساختن یک پیل الکتریکی ساده و بررسی واکنشهای اکسیداسیون واحیا در آن.

مواد مورد نیاز: لامپ کوچک ۱/۵ ولت و سرپیچ آن، دوتکه سیم رابط و گیرهٔ آن، کاغذ سنباده، بشر ۱۰۰ سانتیمتر مکعب، اسید سولفوریک رقیق، تیغهٔ مس یا ورق آن (ابعاد تقریبی ۳×۵ سانتیمتر)، نوار منیزیم به طول تقریبی ۱۵ سانتیمتر.



فلزهای مس و منیزیم را با کاغذ سنباده کاملا" تمیز می‌کنیم. نوارمنیزیم را به دور یک مداد بپیچید و به شکل مارپیچ درآورید. آن‌گاه آن‌را مطابق شکل به وسیلهٔ گیره و سیم به لامپ وصل کنید. بجاست که دو فلز مس و منیزیم را به وسیلهٔ پایه و گیره‌ای در بشر نگاه دارید. اسید رقیق را با احتیاط در بشر بریزید. چه مشاهده می‌کنید؟

چه تغییری برهریک از دو فلز منیزیم و مس روی می‌دهد؟ آنها را به یکدیگر نزدیک کنید، چه تغییری درشدت نور لامپ مشاهده می‌کنید؟ چرا؟ چه موقع لامپ خاموش می‌شود؟

ناپدید شدن تدریجی فلز منیزیم نشانهٔ تبدیل اتمهای Mg به یونهای Mg^{2+} می‌باشد.



(نیمه‌واکنش اکسید شدن) $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$

از طرف دیگرآشکار شدن حبابهای گاز ئیدروژن در اطراف تیغهٔ مسی را هنگامی می‌توان توجیه کرد که مطابق معادلهٔ زیر الکترونها به یونهای H^{+} موجود در محلول اسیدی برسند.



(نیمه واکنش احیاشدن) $2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2(H) \longrightarrow H_2$

حال عبارتهای زیر را که در توصیف سه پدیدهٔ گوناگون آمده است مرورکنید.

ــ حل شدن نوار منیزیم دلیل بر از دست دادن الکترون در قطب منیزیمی است.

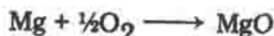
ــ روشن شدن چراغ دلیل بر عبور الکترون است.

ــ آزادشدن گازئیدروژن در اطراف قطب مسی دلیل انتقال الکترون به یونهای H^{+} ازاین طریق می‌باشد.

از مجموع این سه عبارت چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

این‌واکنش نشان می‌دهد که آمادگی منیزیم برای ازدست دادن الکترون خیلی زیاداست

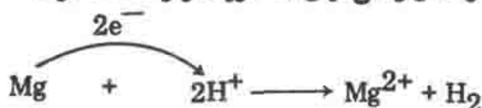
و به‌شدت با مس رقابت می‌کند. آزمایشهای قبلی نیز نشان داد که منیزیم به‌شدت در هوا می‌سوزد و الکترونهای خود را به اکسیژن می‌دهد.



$$Mg + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MgO$$

با مقایسهٔ این دو واکنش نتیجه می‌گیریم که نقش منیزیم در پیل الکتریکی و در واکنش سوختن مشابه بوده و در هردو مورد شامل از دست دادن الکترون و اکسید شدن می‌باشد.

واکنش انجام یافته در پیل مورد آزمایش را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد.



$$Mg + 2H^+ \xrightarrow{} Mg^{2+} + H_2 \quad (2e^-)$$

این واکنش همان‌طوری که‌می‌بینید از جمع کردن دو نیمه واکنش مربوط به اکسید شدن منیزیم و احیای یون ئیدروژن به دست آمده است.

آزمایش دوم ـ جانشین شدن اتمهای آهن به جای یونهای مس.

مواد مورد نیاز: میخ آهنی، محلول سولفات آهن (II)، محلول سولفات مس (II) لولهٔ آزمایش، جالوله، بشر کوچک، محلول ئیدروکسیدسدیم.

میخ آهن را در محلول آبی رنگ سولفات مس فرو برید و چند لحظهٔ تأمل کنید. چه تغییری در رنگ میخ مشاهده می‌کنید؟ چه تغییری در رنگ محلول صورت می‌گیرد؟

این واکنش را می‌توان به صورت زیر نمایش داد.



$$Fe + CuSO_4 \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

چون‌بنیان‌سولفات که در مادهٔ اولیهٔ وجود دارد، بدون تغییر در محصول عمل نیزظاهر می‌شود از این روآن را حذف می‌کنیم و واکنش اکسیداسیون و احیا را فقط برای موادی‌که عملاً در مبادلهٔ الکترون شرکت می‌کنند، بیان می‌کنیم.



$$Fe^{\cdot} + Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{\cdot} + Fe^{2+}$$

(آبی) (آبی)

دو نیمه واکنش را برای مادهٔ اکسید شده و مادهٔ احیا شده به طور جداگانه بنویسید

دراین واکنش اتم آهن ۲ الکترون‌به یون مس می‌دهد وآن را از محلول بیرون می‌راند. به‌گفتهٔ دیگر فلزآهن جانشین فلز مس در محلول می‌شود و یا این که فلزآهن در این رقابت پیروز می‌شود. بدیهی است که از نقطه نظر الکتریکی مخلوط‌روی هم رفته خنثی می‌ماند،زیرا عدهٔ الکترونهای از دست رفته برابر عدهٔ الکترونهای گرفته شده است.

۴ـ تحقیق تجربی برای اثبات تبدیل اتمها به یونها

چون‌محلول یون مس‌آبی‌رنگ و محلول یون‌آهن (II) سبز کمرنگ است، انتظار می‌رود که در پایان آزمایش قبلی، رنگ محلول ازآبی به سبز گرایش پیدا کند. گاهی وجود ناخالصیها و ناتمام‌بودن‌واکنش مانع مشاهدهٔ دقیق تغییرات رنگ می‌شود، از این رو بجاست که آزمایش

زیر را برای اطمینان از صحت گفته‌های قبلی انجام داد.

سه‌لولهٔ آزمایش انتخاب کنید و تا $\frac{1}{3}$ گنجایش‌آنها به ترتیب محلول سولفات مس (II)، سولفات آهن (II) و محلول‌حاصل از آزمایش قبلی (میخ‌آهن در محلول سولفات مس) بریزید. روی هر یک از این محلولها چند قطره محلول سود سوزآور بریزید و به رنگ رسوبهای حاصل توجه کنید.

رنگ‌رسوب در لولهٔ اول چگونه است؟ معادلهٔ واکنش را بنویسید.

رسوب‌دوم چه رنگی دارد؟ معادلهٔ واکنش را بنویسید.

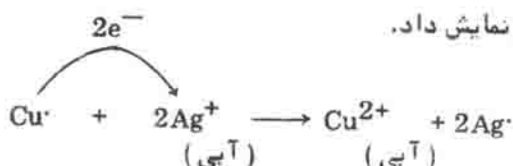
رنگ رسوب‌در لولهٔ آزمایش سوم مشابه رنگ آن در لولهٔ‌اول یا دوم است؟ از این تشابه رنگ چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟ چه نوع یونهایی در محلول لولهٔ سوم پدید آمده‌اند. قبلاً در این لوله چه نوع یونی وجود داشت؟ معادلهٔ واکنش تولید رسوب را در این لوله بنویسید.

آزمایش سوم ــ جانشین شدن اتمهای مس به جای یونهای نقره

موادموردنیاز: سیم قطور مس یا تیغهٔ مس، محلول‌نیترات نقره، بشر کوچک، کاغذسنباده.
فلزمس را با کاغذ سنباده پاک کنید و با پنس یا گیره بگیرید تا اثر چربی انگشتان شما روی آن نماند. آن‌گاه آن‌را در محلول نیترات نقره فرو برید. چه تغییری مشاهده می‌کنید؟ هرگاه‌محلول را بدون تکان دادن به مدت‌چند دقیقه‌نگاه دارید، بلورهای‌درخشانی به دست خواهیدآورد که اغلب آنها روی فلز مس قرار می‌گیرند. جنس این بلورها چیست و چه تغییری در رنگ محلول پدید آمده است؟ چرا؟



می‌توان واکنش را به صورت زیر نمایش داد.



$$Cu^{\cdot} + \underset{(\text{آبی})}{2Ag^{+}} \xrightarrow{2e^{-}} \underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + 2Ag^{\cdot}$$

تمرین

۱ــ دو نیمه واکنش مربوط به معادلهٔ بالا را بنویسید.

۲ــ با خط زدن روی کلمه‌های نادرست، عبارتهای صحیحی به دست آورید.

مس در صحنهٔ رقابت برای دادن الکترون در مقابل نقره $\frac{\text{پیروز}}{\text{مغلوب}}$ می‌شود.

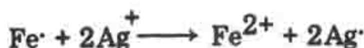
مس در صحنهٔ رقابت برای دادن الکترون در مقابل آهن $\frac{\text{پیروز}}{\text{مغلوب}}$ می‌شود.

هـ تنظیم جدول رقابت فلزها برای الکترون

با توجه به نتیجهٔ آزمایشهای قبلی می‌توان گفت که تمایل آهن برای از دست دادن الکترون و اکسید شدن بیش از مس است. فعالیت مس نیز در این مورد بیش از نقره می‌باشد. رقابت این سه فلز را می‌توان در جدول سادهٔ زیر نمایش داد. در این جدول فلز بالاتر

Fe
Cu
Ag

فعالتر است. پیش بینی ما از جدول این است که فلز آهن از نقره نیز فعالتر است و توانایی بیرون راندن آن را از محلولهایش دارد به این ترتیب می‌توان انجام یافتن واکنش زیر را پیشگویی کرد.



$$Fe^{\cdot} + 2Ag^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + 2Ag^{\cdot}$$

برای امتحان صحت این پیشگویی سیم آهن نسبتاً خالص را در محلول نیترات نقره وارد کنید و تغییرات حاصل را مشاهده نمایید. چه تغییری پیش بینی می‌کنید؟ معادلهٔ واکنش آهن را با محلول نیترات نقره بنویسید.

آزمایش چهارم ــ جانشین شدن فلز آهن به جای ئیدروژن اسید

مواد موردنیاز: اندکی سیم آهن یا چند دانه میخ‌تمیز، محلول اسیدکلریدریک رقیق (یا اسید سولفوریک رقیق)، لولهٔ آزمایش کوچک، گیرهٔ لوله، جالوله.

آهن رادرلولهٔ آزمایش بیندازید. لوله را کج نگه دارید و میخ را روی دیوارهٔ آن آهسته بلغزانید تا ته لوله نشکند. تا $\frac{1}{3}$ لوله اسید بریزید. واکنش انجام می‌گیرد و حبابهای گاز آزادمی‌شود. پس‌از شدیدشدن واکنش و خروج هوا، می‌توان با نزدیک کردن کبریت افروخته به دهانهٔ لوله، جنس گاز را حدس زد. در این میان فلز آهن نیز به تدریج حل می‌شود.

واکنش انجام یافته به صورت زیر نمایش داده می‌شود.



$$Fe + 2HCl \longrightarrow H_2\uparrow + FeCl_2$$

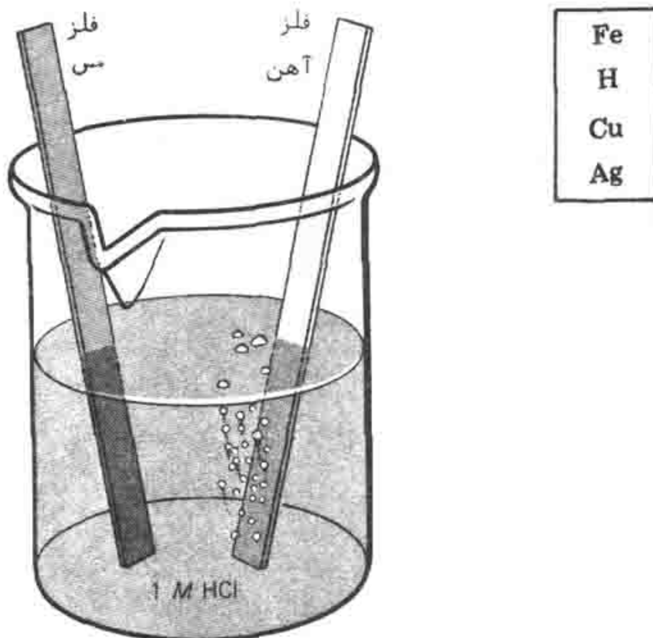
بدیهی‌است‌که در اینجا نیز اتمهای آهن‌الکترونهای خود را به یونهای ئیدروژن می‌دهند

و آنها را به صورت مولکولهای H_2 آزاد می‌کنند.



$$Fe + 2H^+ \longrightarrow H_2\uparrow + Fe^{2+}$$

بنابراین درصحنهٔ رقابت میان آهن و ئیدروژن، ئیدروژن بازنده است و موقعیت آن در جدول پایین‌تر از فلز آهن است. اما چقدر پایین‌تر؟ آیا از مس نیز پایین‌تراست؟ برای پاسخ دادن به این سؤال اندکی مس را در اسید کلریدریک واردکنید. مشاهده می‌کنید که هیچ‌گونه واکنشی انجام نمی‌گیرد و این فلز در اسید کلریدریک حل نمی‌شود. این مطلب نشان می‌دهد که مس یارای رقابت‌با ئیدروژن‌را ندارد و در جدول جای پایین‌تری می‌گیرد. بنابراین موقعیت ئیدروژن در جدول مشخص می‌شود، پایین‌تر از آهن و بالاتر از مس.



Fe
H
Cu
Ag

تمرین

۱ـ با استفاده‌از جدولی که تاکنون ساخته‌اید، پیشگویی کنید آیا نقره دراسیدکلریدریک حل می‌شود یا خیر؟ چرا؟

۲ـ هرگاه بدانید که فلز روی با H^+ ترکیب می‌شود و گاز H_2 آزادمی‌کند، کدام یک رارقیب بهتری برای گرفتن الکترون می‌دانید، H^+ یا Zn^{2+}؟ موقعیت‌روی را در بالای ئیدروژن یا پایین آن می‌دانید؟

۳ـ چه‌آزمایشی‌پیشنهاد می‌کنیدکه به موجب آن موقعیت‌روی‌را نسبت‌به‌آهن مشخص‌کند؟

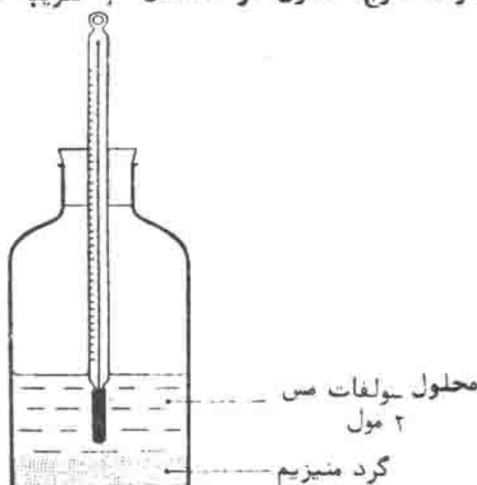
باانجام‌دادن آزمایشهای‌مناسب‌دیگر می‌توان جدول را کاملترکرد وبه‌پیشگوییهای‌بیشتری رسید ولی چون در عمل نیاز به مقایسه‌های کمی‌داریم، در بسیاری از موارد در صددهستیم تا شدت تمایل عناصر را برای الکترون به وسیلهٔ دستگاه مناسبی بسنجیم. مناسب‌ترین دستگاه را "پیل الکترو شیمیایی" و بهترین واحد مقایسه را "ولت" می‌دانیم.

۶ـ پیلهای الکترو شیمیایی

با سرازیر شدن آبهای خروشان رودخانه در اعماق درمها و برخورد جاودانی آنها با صخرههاو تختهسنگها انبوهی از انرژی پتانسیل آب به هدر میرود. این انرژی معمولا" بهصورت انرژی گرمایی درآمده که ابتدا باعث افزایش جزئی دمای آب شده وسپس در فضای بیکران ناپدید میگردد. اراده و فکر هوشمندانهٔ انسان سدی بر رودخانه برپا میکند و با توربینهایی چند، انرژی پتانسیل آب را به انرژی الکتریکی تبدیل مینماید. چنین انرژی مهار شدهای به صورت نوروگرما یا انرژی شیمیایی و کار مکانیکی به مصرف میرسد. بسیاری از واکنشهای شیمیایی همچون امواج خروشان آب، پسازشروع، خودبهخود راه خودرا طی میکند وگرما آزادمینماید.

بررسی انرژی گرمایی تولید شده از یک واکنش انتقال الکترون

آزمایش ـ ابزار و مواد مورد نیاز: بطری پلاستیکی به گنجایش تقریبی ۵۰ سانتیمتر مکعب (در صورتی که چنین بطری در اختیار نداشته باشید، میتوانید با احتیاط از لیوان خالی بستنی استفادهکنید)، استوانه مدرج، محلول سولفات مس (تقریبا" ۲ مولار)، در حدود ۰/۵ گرم گرد منیزیم.



۲۵ سانتیمتر مکعب محلول سولفات مس را در ظرف ریخته و در پوش لاستیک همراه با دماسنج را در جای خود قراردهید. پس از چندلحظه دما را بخوانید. درپوش را برداریدو گرد منیزیم را در ظرف بریزید. مجدداً روپوش را بردهانهٔ بطری قراردهید و آن را تکان دهید. دمای جدید را بخوانید. چه عاملی باعث پیدایش گرماشد است؟ معادلهٔ واکنش را بنویسید.

هرگاه گرمای ویژهٔ مخلوط واکنش را مانند آب یکبگیرید، مقدار گرمای آزاد شده را با واحد کیلو کالری محاسبه کنید. عوامل مؤثر در پیدایش خطا را در این آزمایش بیان کنید.

میدانیدکه دمای ظرف پسازچندساعت به دمای اتاق میرسد. در این مورد چهتفسیری برای سرنوشت گرمای حاصل از واکنش دارید؟

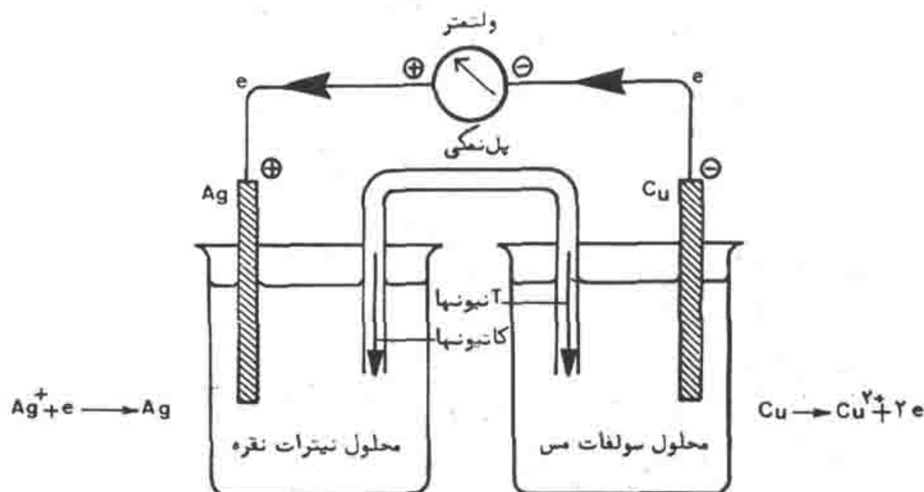
پیل الکترو شیمیایی دستگاهی است که انرژی واکنش را که در شرایط معمولی اغلب بهصورت

انرژی گرمایی آزاد می‌شود، به انرژی الکتریکی قابل استفاده تبدیل می‌نماید و به سان‌سدهای هیدروالکتریک مانع به هدر رفتن انرژی می‌شود.

در مبحث قبلی نوعی پیل الکتروشیمیایی ساده ساختید و بـه‌وسیلهٔ آن واکنشهای اکسیداسیون و احیا را بررسی نمودید. در این مبحث، با بررسی عمیق‌تر ساختمان پیل الکتروـ شیمیایی، به پرسشهایی از قبیل چگونه پیل کار می‌کند، چرا جریان الکتریسیته به وجود می‌آید و چگونه پیل از کار می‌افتد، پاسخ می‌دهیم. سپس به مسئلهٔ بررسی کمی میزان رقابت برای الکترون می‌پردازیم.

به یاد دارید که برای سهولت بررسی مبادلهٔ الکترون، می‌توان یک واکنش اکسیداسیون و احیا را به دو نیمه واکنش تقسیم کرد. برای مثال واکنش فلز مس را با محلول نیترات نقره که در یک ظرف انجام می‌گیرد به دو نیمه واکنش مربوط به جدا شدن الکترون از Cu وگرفتن آن توسط Ag^+ تقسیم کردیم. حال خواهیم دید که می‌توان این دو نیمه واکنش را در دو ظرف جداگانه انجام داد که یکی برای جدا شدن الکترون ودیگری برای گرفتن آن می‌باشد. با این ترتیب فرآیند انتقال الکترون میان دو ظرف که به صورت انتقال الکتریسیته جلوه می‌نماید به وسیلهٔ یک ابزار ساده چون آمپرسنج یاولت‌سنج قابل تشخیص است.

شکل زیر یک پیل الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. بشر سمت راست شامل تیغهٔ مس



است که در محلول مولار سولفات مس فرو برده شده است. بشر سمت چپ نیز دارای تیغهٔ نقره است که در محلول مولار نیترات نقره قراردارد. دو تیغهٔ نامبرده به وسیلهٔ یک سیم رسانا به دو سر ولت‌سنج متصل‌شده است. برای تکمیل مدار الکتریکی باید دومحلول‌راطوری‌به یکدیگر متصل کرد که یونها توانایی جابه‌جا شدن را از یکی به دیگری داشته باشند. برای این‌کار یک تکه کاغذ صافی را لوله می‌کنیم و در محلول الکترولیت مناسب مانند نیترات پتاسیم خیس می‌کنیم. آن‌گاه یک سر آن را در بشر سمت راست و سردیگر را در بشر سمت چپ فرو می‌بریم.

در این شرایط مشاهده می‌کنیم که عقربهٔ ولت‌سنج عبورجریانی به فشار تقریبی ۰/۴۶ ولت را نشان می‌دهد و این نشانهٔ آن است که جریان الکتریسیته (جریان‌الکترون) از میلهٔ مسی به سوی میلهٔ نقره‌ای برقرار شده است. با گذشت زمان از روی عقربهٔ آمپر سنج معلوم می‌شود که عبور جریان کاهش می‌یابد تا بالاخره به صفرمی‌رسد.

آزمایش ــ پیل‌الکتروشیمیایی

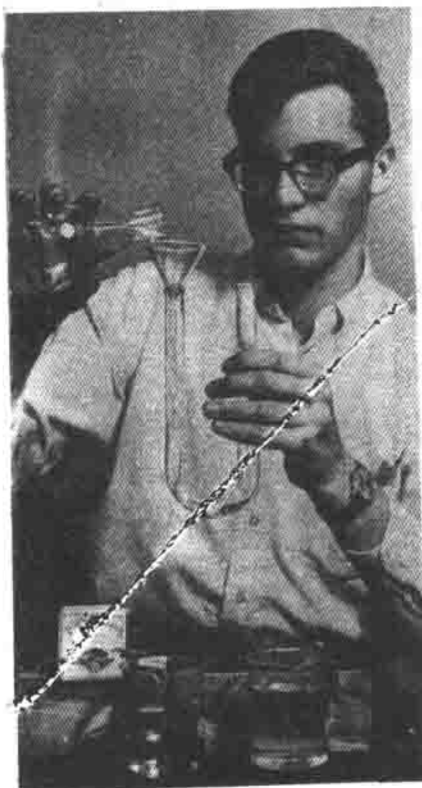
ابزار و مواد موردنیاز: ۲عدد بشر متوسط (در حدود ۲۵۰cc)، آمپرسنج یا ولت‌سنج، سیم رسانای برق، لولهٔشیشه‌ای به شکل U، پشم شیشه (یا پنبه)، محلول یک مولار نیترات نقره، محلول‌یک‌مولار سولفات مس، محلول یک مولار نیترات پتاسیم، سیم یا تیغه‌ای از فلز نقره، سیم یا تیغه‌ای از فلز مس، گیره.

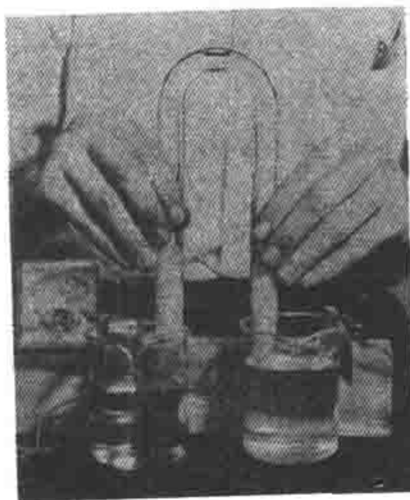
۱ــ تا دو سوم گنجایش یکی از بشرها را محلول نیترات نقره بریزید و تیغهٔ نقره‌ای را طوری در آن قراردهید که یک سر آن خارج محلول باشد (یک سر تیغه را تا کرده و برلبهٔ بشر آویزان کنید).

۲ــ تا دو سوم گنجایش بشر دوم، محلول سولفات مس‌بریزیدو تیغهٔ مس را مطابق آنچه‌که در مورد نقره گفته شد در آن فرو برید.

۳ــ یک تکه سیم را به وسیلهٔ گیرهٔ فلزی به تیغهٔ مس وتکهٔ دیگر سیم را به تیغهٔ نقره وصل کنید. سر دیگر سیمها را به آمپرسنج وصل کنید. آیا تغییری مشاهده می‌کنید؟

۴ــ لولهٔ شیشه‌ای U را با محلول نیترات پتاسیم پر کنید این لوله را که پل نمکی







(Salt Bridge) نام دارد به جای کاغذ آغشته به محلول نیترات پتاسیم به کار می‌برید تا دو محلول را به‌یکدیگر ربط دهید. تغییرات‌مشاهده شده را در عقربهٔ آمپرسنج یادداشت‌کنید.

۵ـ پس از ۱۰ تا ۱۵ دقیقه پل نمکی را بردارید و ارتباط سیمها را بافلزها قطع‌کنید و به دقت بشرهارامورد بررسی قراردهید. چه تغییری روی سطح تیغه‌های فلزی و محلول مجاور آنها مشاهده می‌کنید؟ چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

۷ـ بررسی تغییرات‌کمی در پیل الکترو شیمیایی

آزمایش پیل الکترو شیمیایی می‌رساند که تیغهٔ Cu به تدریج خورده می‌شود و برغلظت یونهای Cu^{2+}افزوده می‌گردد. از این پدیده چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟ در بشر دیگر نیز بر وزن تیغهٔ Ag افزوده می‌گردد. به نظر شما برغلظت یونهای Ag^{+}در این بشر افزوده می‌گردد یا از آن کاسته می‌شود؟

در این آزمایش بجاست که از خود بپرسیم که چقدر از تیغهٔ مس حل شده و چه مقدار بر وزن تیغهٔ نقره افزوده می‌گردد؟ آیا رابطه‌ای میان کاهش وزن مس و افزایش وزن نقره وجود دارد؟ توزین تیغه‌ها در آغاز آزمایش و پایان آن پاسخگوی این پرسشهاست. از یک گزارش آزمایشگاهی استفاده می‌کنیم.

"کاهش وزن تیغهٔ مس برابر با ۱/۲۷گرم و افزایش‌وزن نقره‌برابر با ۴/۳۲گرم‌بوده‌است".

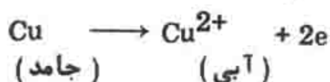
$$\text{تعداد مولهای‌مس‌حل‌شده} = \frac{\text{کاهش وزن تیغهٔ مسی}}{\text{وزن اتمی مس}} = \frac{۱/۲۷}{۶۳/۵} = ۰/۰۲ \ \text{مول}$$

$$\text{تعدادمولهای‌نقرهٔ ته‌نشین‌شده} = \frac{\text{افزایش وزن تیغهٔ نقره‌ای}}{\text{وزن اتمی نقره}} = \frac{۴/۳۲}{۱۰۸} = ۰/۰۴ \ \text{مول}$$

کاملا" آشکاراست که رابطهٔ ساده‌ای میان تعداد مولهای مس حل شده و تعداد مولهای نقرهٔ‌آزاد شده وجود دارد. به‌ازای هر مول مس که در بشر سمت‌راست حل می‌شود، دومول‌نقره در بشر سمت چپ آزاد می‌گردد.

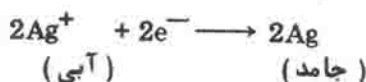
بدیهی است که این فرآیندها همراه با جداشدن دو مول الکترون از هریک مول مس و عبور آن از راه سیم و آمپرسنج به تیغهٔ نقره می‌باشد که درآنجا به مصرف رسوب دادن دو مول از یونهای نقره می‌رسد.

۱ـ نیمه‌واکنش اکسیداسیون (حل شدن یک‌مول مس)



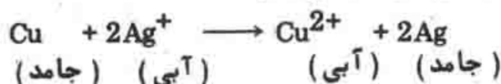
$$\underset{(\text{جامد})}{Cu} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + 2e$$

۲ ـ نیمه‌واکنش احیا (ته نشین شدن ۲ مول نقره)



$$\underset{(\text{آبی})}{2Ag^{+}} + 2e^{-} \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{2Ag}$$

با جمع دو طرف به معادلهٔ واکنش کلی در پیل می‌رسیم:



$$Cu \ (جامد) + 2Ag^{+} \ (آبی) \longrightarrow Cu^{2+} \ (آبی) + 2Ag \ (جامد)$$

همان‌طوری که دیده می‌شود چون عدهٔ الکترونهای جدا شده از مس برابر عدهٔ الکترونهای گرفته شده به وسیلهٔ یونهای نقره است، از این‌رو این الکترونها از معادلهٔ واکنش کلی حذف می‌شوند. در عمل نیز می‌بینیم که مخلوطی که در آن واکنش صورت می‌گیرد از نظر بارالکتریکی خنثی می‌باشد.

واکنش کلی فوق توصیف کنندهٔ خوبی برای پدیده‌های انجام یافته در پیل است. واکنش (۱) در نصف پیل یعنی در بشر سمت راست و واکنش (۲) در نیمهٔ دیگر پیل یعنی در بشر سمت چپ روی می‌دهد.

به همین دلیل است که واکنشهای (۱) و (۲) را واکنشهای نیمه‌پیل یا نیمه‌واکنشها می‌نامیم.

در خاتمه یادآور می‌شویم که هریک از رساناهای موجود در پیل الکتریکی که محل خروج یا ورود الکترونها هستند، اصطلاحا" الکترود نامیده می‌شود. برای مثال در پیل مورد آزمایش ما، تیغهٔ مسی را که الکترون از دست می‌دهد، الکترود مسی (قطب منفی پیل) می‌نامند. تیغهٔ نقره‌ای را نیز که الکترون به دست می‌آورد الکترود نقره‌ای (قطب مثبت پیل) می‌گوییم.

پرسش ــ در پیل (منیزیم ــ مس)، کدام الکترود قطب منفی و کدام یک قطب مثبت است؟

معمولا" الکترودی که در آن الکترون آزاد می‌شود (در آن اکسیداسیون انجام می‌گیرد)، «آند "نام دارد.

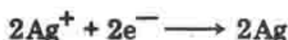
مثال ــ اکسیداسیون اتمهای مس در آند



$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

و الکترودی که در آن الکترون گرفته می‌شود (در آن احیا انجام می‌گیرد). "کاتد" نامیده می‌شود.

مثال ــ احیای یونهای نقره در کاتد.



$$2Ag^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag$$

تمرین

۱ــ همان‌طوری که گفته شد، واکنش کلی انجام یافته در پیل الکتروشیمیایی مورد آزمایش ما با واکنشی که از وارد کردن مفتول مسی در محلول نیترات نقره موجود در یک بشر انجام گرفت مشابه است.

الف ــ نیمه واکنشهای انجام یافته درهریک از دو آزمایش را مشخص کنید تا صحت گفته فوق را امتحان کنید.

ب ــ می‌دانیم که در پیل الکترو شیمیایی، جریان الکتریکی از تیغهٔ مس خارج شده و ضمن انجام دادن کار (منحرف کردن عقربهٔ آمپرسنج، گرم کردن سیم، روشن کردن چراغ، ...)، به تیغه‌نقره وارد می‌شود. حال بگویید، انرژی انتقال مستقیم الکترونها از Cu به Ag^+ دربشر بیشتر به چه صورتی جلوه می‌کند و چگونه مصرف می‌شود؟

۲ــ در پیل الکتروشیمیایی کدام قطب یون مثبت در محلول وارد می‌کند؟

۸ـ مهاجرت یونها

بجاست که از خود بپرسیم چرا با وجود انتقال الکترونها از نقطه‌ای به نقطهٔ دیگر و یا از ظرفی به ظرف دیگر در پیل الکتروشیمیایی، بار الکتریکی محلولها پیوسته خنثی می‌ماند. باید گفت که حرکت یونها و رفت وآمد آنها در محلول پاسخگوی این معماست.

یونهای منفی به سوی آند روانه می‌گردد و یونهای مثبت به سوی کاتد مهاجرت می‌کنند. انتقال بارهای الکتریکی به سوی قطبهای مخالف هنگامی متوقف می‌شود که الکترونی ردو بدل نشود و عبور جریان الکتریسیته متوقف گردد.

در اینجا مجددا" یادآور شویم که یونهای‌منفی مانند SO_4^{2-} که به سوی آند (Anode) روانه‌می‌شوند، آنیون (Anion)نام دارند و یونهای مثبت مانند Ag^+ که به سوی کاتد (Cathode) روانه‌می‌شوند، کاتیون (Cation) نامیده می‌شوند.

پرسش ــ در پیل الکتروشیمیایی موردآزمایش ما، چه آنیونهایی در بشر یا پل نمکی وجود دارند که به سوی آند مهاجرت می‌کنند؟ چه کاتیونهایی به سوی کاتد مهاجرت می‌کنند؟

آزمایش الکتروشیمیایی دربارهٔ مهاجرت یونها

ابزار و مواد مورد نیاز: تیغهٔ شیشه‌ای (لام میکروسکوپ) یا شیشهٔ ساعت، دوتکه سیم رسانا و گیره‌های فلزی (گیرهٔ کروکودیل)، منبع جریان برق مستقیم (در حدود ۲۰ ولت)،کاغذ صافی، یک‌دانه بلور پرمنگنات پتاسیم.

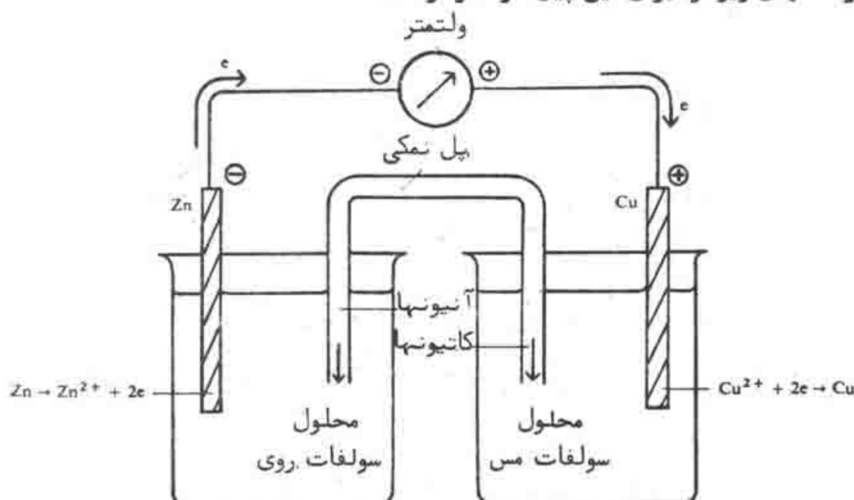
نواری از کاغذصافی‌را به اندازهٔ تیغهٔ شیشه‌ای ببرید و دو سر آن را به وسیلهٔ گیره‌های فلزی به شیشه تثبیت کنید؛ گیره‌ها را به دو سر منبع جریان مستقیم برق وصل کنید. چندقطره آب روی کاغذ بپاشید (به اندازه‌ای که رطوبت جزئی آن فاصله میان دوگیره را بپوشاند). یک دانه بلور پرمنگنات پتاسیم در وسط کاغذ قراردهید و چند دقیقه تأمل کنید. چه مشاهده می‌کنید؟ رنگ پرمنگنات پتاسیم به کدام‌یک از گیره‌ها می‌رود؟ رنگ پرمنگنات پتاسیم مربوط به آنیون پرمنگنات MnO_4^- یا کاتیون K^+ است؟ یون رنگین به سوی کدام قطب الکتریکی مهاجرت می‌کند؟ چرا؟

به‌جای‌بلور پرمنگنات، از بلور مادهٔ حل شدنی و رنگین دیگری مانند کات کبود استفاده کنید و مشاهدات خود را یادداشت کنید.

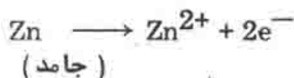
۹ـ آیا مس همواره نقش الکترون دهی دارد؟

در آزمایش واکنش مستقیم فلز مس با محلول نیترات نقره و در آزمایش پیل الکتروشیمیایی دیده شد که فلز مس تمایل به از دست دادن الکترون و اکسیدشدن دارد. دراین **دو آزمایش** نوعی رقابت میان فلزمس و نقره برای از دست‌دادن الکترون دیده شد که برنده در آن فلزمس بود.

حال آزمایش پیل الکتروشیمیایی را مطابق شکل زیر طوری ترتیب می‌دهیم که فلز مس در مقابل فلز روی قرارگیرد. بشر سمت راست در این آزمایش مانند بشر سمت راست در آزمایش قبلی شامل تیغهٔ مس در محلول مولار سولفات مس است‌ولی در بشر سمت چپ، تیغه‌ای از روی وجود داردکه در محلول‌سولفات روی فرو برده شده است. مهاجرت یونها نیز به کمک پل نمکی فراهم می‌گردد. آزمایش نشان می‌دهد که جهت انحراف عقربهٔ ولت‌سنج عکس آزمایش قبلی بوده و در جهت عقربهٔ ساعت می‌باشد. ولت سنج نشان می‌دهد که جریان الکتریسیته (جریان الکترون) با فشار ۱/۱ ولت از تیغهٔ روی به سوی تیغهٔ مس برقرار می شود. بنابراین می‌توان نیمه واکنشهای زیر را برای این پیل در نظر گرفت.

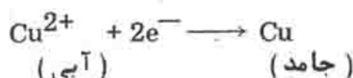


نیمه‌واکنش اکسیداسیون (حل‌شدن تیغهٔ روی در بشر سمت چپ)



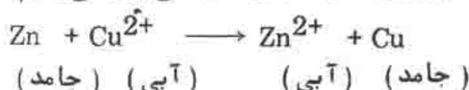
$$\underset{(\text{جامد})}{Zn} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

نیمه‌واکنش احیا (تبدیل شدن یونهای Cu^{2+} به Cu دربشر سمت راست)



$$\underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + 2e^{-} \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Cu}$$

با جمع کردن دو طرف و حذف الکترونهای مشترک به واکنش کلی پیل می‌رسیم.



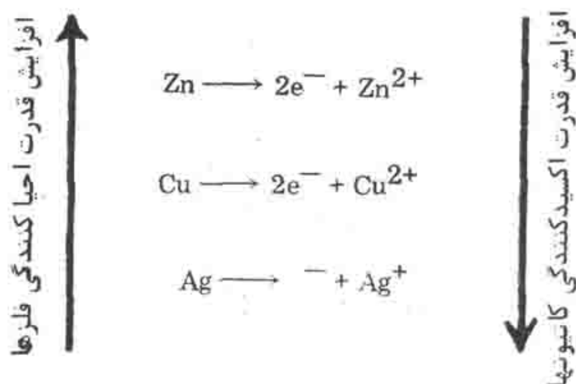
$$\underset{(\text{جامد})}{Zn} + \underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Zn^{2+}} + \underset{(\text{جامد})}{Cu}$$

این آزمایشها به خوبی می‌رسانند که هم روی و هم مس تمایل به الکترون‌دهی دارند ولی تمایل فلز مس در این مورد کمتر بوده و در مقام رقابت با آن بازنده به شمار می‌رود.

پرسش ۱ــ در واکنش فوق کدام ماده اکسید شده وکدام یک احیا شده است؟ کدام یک اکسید کننده و کدام یک احیا کننده است؟

پرسش ۲ــ با توجه‌به نتیجهٔ آزمایش فوق، آیا پیش‌بینی می‌کنیدکه‌با واردکرن تیغهٔ روی در محلول سولفات مس، واکنش صورت بگیرد؟ انجام دادن این آزمایش صحت پیشگویی شما را تأیید می‌کند.

نتیجهٔ حاصل از دو آزمایش پیل الکتریکی ما را به جدول زیر می‌رساند. در این جدول تمایل‌سه عنصر روی، مس و نقره برای الکترون مورد مقایسه قرار گرفته است نظیر این جدول از آزمایشهای اکسیداسیون و احیای انجام یافته در بشر نیز به دست آمده است چنین جدولهایی را معمولاً" سری الکتروشیمیایی عناصر می‌نامند.



تمرین

۱ــ با استفاده‌ازجدول فوق، معین کنید که کدام یک از واکنشهای زیر انجام‌پذیر می‌باشد مادهٔ اکسید کننده و احیا کننده را در هریک مشخص کنید.



$Zn + CuSO_4 \longrightarrow$



$Cu + ZnSO_4 \longrightarrow$



$Zn + AgNO_3 \longrightarrow$

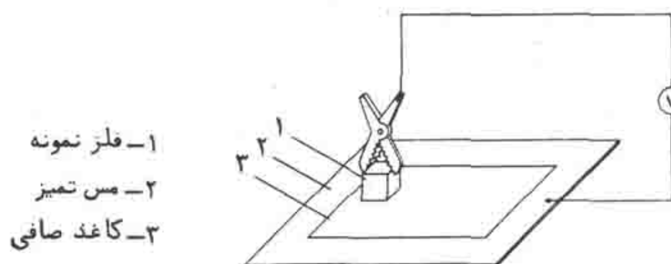
هرگاه واکنشی انجام پذیر نباشد، علت را بیان کنید.

۲ــ با حذف کلمه‌های‌نادرست، عبارت صحیحی به دست می‌آورید.

درجدول سری الکتروشیمیایی‌عناصر، فلز $\frac{\text{بالا}}{\text{پایین}}$ با محلول فلز $\frac{\text{بالا}}{\text{پایین}}$ واکنش‌قابل ملاحظه‌ای دارد.

۱۰- مقایسهٔ کمی رقابت برای الکترون در چند فلز

آزمایش ـ ابزار و مواد مورد نیاز: ورق مس، گیره فلزی، سیم، ولت‌سنج (۱ تا ۵ ولت)، محلول کات‌کبود، تکه‌های یکسانی از چندفلز، کاغذسنبادهٔ نرم، کاغذ خشک‌کن (یاکاغذصافی).



در این آزمایش ساده، شدت الکترون‌دهی چند فلز را نسبت به مس می‌سنجید. کاغذ خشک‌کن را به وسیلهٔ چند قطره محلول سولفات مس خیس کنید وآن را مطابق شکل، روی ورق بسیار تمیزمس قراردهید. سر یک تکه سیم را به ورق مس جوش داده یا محکم ببندید و سردیگر آن را به قطب مثبت ولت‌سنج وصل کنید. تکه فلز را محکم به وسیلهٔ گیرهٔ فلزی گرفته و سرگیره را به وسیلهٔ تکهٔ دیگر سیم به قطب منفی ولت‌سنج ببندید. سطح تکه فلز را با کاغذ سنباده تمیزکرده‌وآن را محکم روی کاغذخشک کن فشار دهید. ولتاژ این فلز را نسبت به مس یادداشت کنید. پیش از تکرار آزمایش با فلز دیگر، سطح ورق مس را مجددا" با کاغذ سنباده تمیز کنید و یک تکه کاغذ صافی جدید به کار برید.

برخی نکات‌فنی دربارهٔ این آزمایش ـ هرگاه عقربهٔ ولت‌سنج مقدار ثابتی رانشان ندهد، احتمالات زیر را مورد توجه قراردهید و آنها را امتحان کنید.

تمیز بودن سطح فلز مس، تمیز بودن سطح تکهٔ فلز، کافی بودن مقدار سولفات مس در کاغذ خشک کن، تماس محکم فلز با گیرهٔ فلزی، تماس محکم فلز با کاغذ خشک کن.

هرگاه ولتاژ رقم بالایی را نشان‌دهد و سپس کاهش یابد، بالاترین مقدارآن را یادداشت کنید. معمولا" باپیدایش رسوب بر سطح فلز، ولتاژ کاهش می‌یابد.

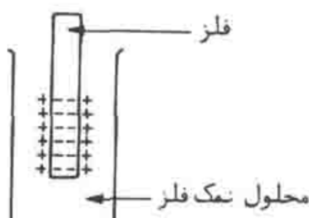
هرگاه ولتاژ با رقم‌کمی‌آغاز گردد سپس افزایش یابد، تأمل کنید تا به بالاترین حد ممکن برسد. معمولا" چنین پدیده‌ای در مورد فلز آلومینیم پیش می‌آید، زیرا سطح این فلز به وسیلهٔ لایه‌ای از اکسید پوشیده می‌شود و بجاست که آن را با موادشیمیایی مناسب زدود. وجود چنین لایه‌ای ولتاژ را کم می‌کند ولی به مرور که مقداری از آن حل می‌شود، بر مقدار ولتاژافزوده می‌گردد.

به نظر شما هرگاه فلز آلومینیم را درآغاز با پنبه آغشته با اسیدکلریدریک پاک کُنیم، نتیجهٔ بهتری به دست می‌آید؟ چرا؟

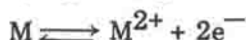
دانش آموزان می‌توانند با این دستگاه، فلزهایی چون قلع، سرب، آهن، روی،آلومینیم و نقره را امتحان کنند.

۱۱- نیمه واکنشهای اکسیداسیون و احیا و تعادلها

شکل زیر نشان می‌دهدکه با فروبردن تیغه‌ای ازیک فلز در محلول نمک آن، نوعی حالت تعادل میان اتمهای فلز و کاتیونهای محلول آن برقرارمی‌گردد.



رابطهٔ زیر را می‌توان روی فلز دوظرفیتی درحال تعادل با کاتیونهای خود نوشت.



$M \rightleftharpoons M^{2+} + 2e^{-}$

در یک نیمه واکنش ، اتمهای فلز الکترون از دست داده و به صورت کاتیون درآمده که وارد محلول‌می‌شوند. الکترونهای‌آزادشده نیز بر سطح تیغه فلزی گرد می‌آیند. در نیمه واکنش دیگر، کاتیونها که بار مثبت دارند جذب تیغهٔ فلزی که بار منفی پیداکرده می‌شوند و در نتیجه به اتمهای فلزی تبدیل می‌گردند. بدیهی است که با برقراری حالت تعادل و عدم انتقال الکترون‌از این سیستم به سیستم دیگر، تغییر ظاهری در سیستم تعادلی به‌وجود نمی‌آید وفشار یا پتانسیل الکتریکی این نیمه واکنش صفر است.

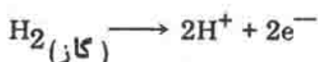
حال هرگاه مطابق آنچه در مورد آزمایشهای پیل الکتروشیمیایی انجام‌دادیم، دوسیستم تعادلی مانند فلز روی در محلول سولفات روی ($Zn - Zn^{2+}$) و فلز مس در محلول سولفات مس ($Cu - Cu^{2+}$) را به صورت یک پیل درآوریم ، الکترونهای‌گرد آمده بر سطح فلز روی با فشار بیشتری از راه سیم خارج شده و وارد ظرف دیگر می‌شوند. در این هنگام‌هریک ازنیمه- واکنشهای تعادلی، جهت مشخصی را به خود گرفته و به‌طوری که یکی فقط دهندهٔ الکترون و دیگری فقط گیرندهٔ الکترون می‌شود.

در واکنش تعادلی $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$ هرگاه مطابق اصل لوشاتلیه، الکترونها که در سمت راست معادله هستند از محیط عمل خارج شوند (مثلا" از راه سیم به ظرف دیگر منتقل شوند)، واکنش به سمت راست جابه‌جا می‌شود. به‌زبان‌دیگر مقدار بیشتری از اتمهای Zn از الکترود روی کنده شده و ضمن از دست دادن الکترون،وارد محلول می‌شوند.

در ظرف‌دیگر نیز که شامل واکنش تعادلی $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$است، رسیدن‌الکترونها از راه سیم باعث به هم‌خوردن تعادل وجابه‌جا شدن آن به سمت چپ،یعنی به سمت تشکیل اتمهای‌مس می‌گردد. کاهش مداوم وزن روی و افزایش مداوم وزن مس دلیل آشکاری بر یک‌طرفه شدن واکنشها و رسیدن به موادی است که سطح انرژی پایین‌تر و پایداری‌بیشتری دارند.

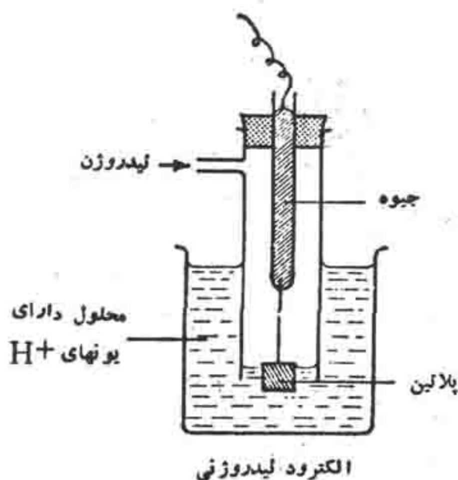
۱۲- پتانسیل الکترودی (پتانسیل نیمه پیلی)

همان‌طوری که دیده شد ، واکنش کلی پیل در کنار هر دو الکترود انجام می‌گیرد و ولتاژ کلی نیز مربوط به رقابت میان هر دو نیمهٔ پیل است. به عبارت دیگر ولتاژ کلی پیل، اندازهٔ تفاوت موجود میان پتانسیل هر دو نیمهٔ پیل می‌باشد. برای مثال ولتاژ پیل‌الکتروشیمیایی مس و روی که برابر ۱/۱ ولت بود، در حقیقت تفاوت پتانسیل میان دو نیمهٔ پیل ($Cu - Cu^{2+}$) و ($Zn - Zn^{2+}$) می‌باشد. در آزمایش مقایسهٔ کمی رقابت برای الکترون (صفحهٔ ۷۲) نیز دیده شد که ولتاژ کلی دستگاه بر اساس مقایسهٔ نیمهٔ پیلهای فلزی‌با مس‌بوده‌است. حال برای شناختن پتانسیل یک نیمه واکنش و سهمی را که در ایجاد ولتاژ کلی پیل دارد، چه باید کرد؟ما هرگز نمی‌توانیم برای اندازه گیری پتانسیل یک نیمه واکنش، آن را از نیمه واکنش دیگر جدا کنیم. راه ساده برای خروج از این بن بست آن است که نیمه واکنشی را به عنوان شاهد یا استانداردانتخاب‌کنیم‌وبه پتانسیل‌آن مقدار دلخواهی نسبت دهیم. در این صورت می‌توانیم پتانسیل تمام نیمه‌واکنشهای دیگر را با توجه به این مقدار استاندارد، مشخص کنیم .ساده‌ـ ترین مقدار که برای این کار انتخاب شده، صفر است که به الکترود ئیدروژن نسبت داده شده و مربوط به نیمه واکنش زیر است.



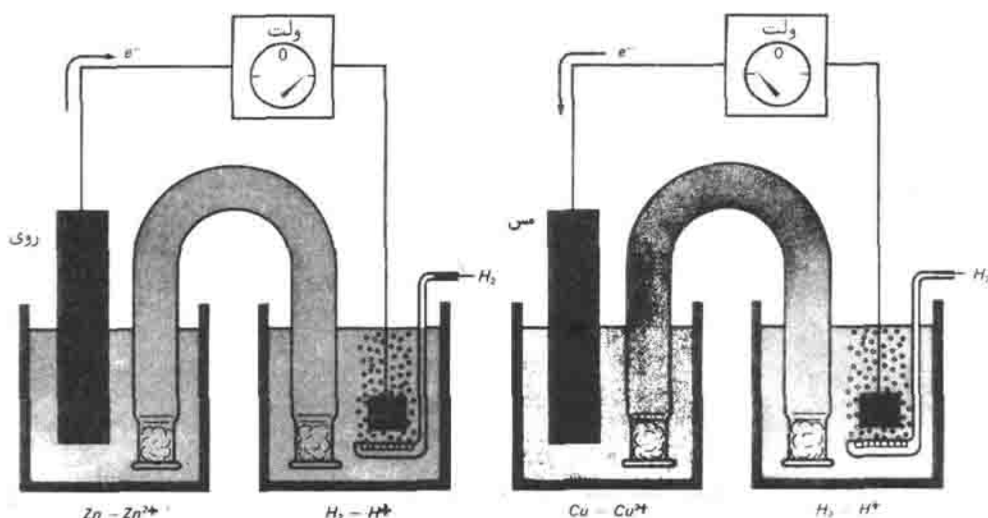
$$H_{2\,(\text{گاز})} \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

الکترود ئیدروژن همان‌طوری که در شکل زیر دیده‌می‌شود، شامل فلز پلاتین در محلول اسیدی است که غلظت یون H^+ در آن یک مولار می‌باشد و گاز ئیدروژن تحت فشار ۱ اتمسفر از روی آن عبور داده می‌شود. دما نیز در $25°C$ ثابت می‌باشد. معمولاً غلظت (1m) ودمای ($25°C$) را به عنوان شرایط استاندارد در محلولهای یونی به کار می‌برند.



الکترود ئیدروژنی

علامت پتانسیل نیمهٔ پیلی را در این شرایط $E°$ می‌گیرند. (منظور از صفری که در کنار



این حرف نوشته شده نشان دادن حالت استاندارد از لحاظ دما، فشار و غلظت است.)

شکل بالا دو پیل الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.

پیل (الف) شامل الکترود روی $(Zn - Zn^{2+})$ در مقابل الکترود استاندارد ئیدروژن $(H_2 - H^+)$ و پیل (ب) شامل الکترود مس $(Cu - Cu^{2+})$ در مقابل الکترود استاندارد ئیدروژن $(H_2 - H^+)$ می‌باشد.

آزمایش نشان می‌دهد که در پیل الف، فلز روی در الکترود روی حل می‌شود و گاز ئیدروژن در الکترود ئیدروژن آزاد می‌گردد. بنابراین معادلهٔ واکنش کلی به شرح زیر می‌باشد.



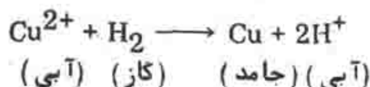
$$\underset{(\text{جامد})}{Zn} + \underset{(\text{آبی})}{2H^+} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Zn^{2+}} + \underset{(\text{گاز})}{H_2}$$

ولت‌سنج نیز ولتاژ کلی ۰/۷۶ ولت را برای پیل (مجموعهٔ دوالکترود) نشان می‌دهد. چون شیمی‌دانان ولتاژ $(H_2 - H^+)$ را صفر فرض کرده و آن را به عنوان نیمهٔ پیل شاهد و استاندارد به‌کاربرده‌اند، از این‌رو کلیهٔ ولتاژ ۰/۷۶ ولت را می‌توان به‌نیمه‌واکنش $(Zn - Zn^{2+})$ نسبت داد. علامت مثبت (ولت ۰/۷۶ + = E°) نشان می‌دهد که تمایل Zn برای آزادکردن الکترون از تمایل H_2 بیشتر است.



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = +0/76 \ \text{ولت}$$

پیل الکتروشیمیایی ب، از دو نیمهٔ پیل $(Cu - Cu^{2+})$ و $(H_2 - H^+)$ **تشکیل یافته است افزایش وزن مس در این پیل نیز نشانه‌ای از برقراری واکنش کلی زیر می‌باشد.**



$$\underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + \underset{(\text{گاز})}{H_2} \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Cu} + \underset{(\text{آبی})}{2H^+}$$

ولتاژ (پتانسیل) اندازه‌گیری شدهٔ آن برابر ۰/۳۴ ولت می‌باشد. در اینجا نیز این ولتاژ

مستقیما" به نیمه واکنش زیر نسبت داده می‌شود.



$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E^\circ = -۰/۳۴ \text{ ولت}$$

چرا در این مورد علامت منفی را برای E° انتخاب کرده‌ایم؟ یک تفاوت بسیار مهم میان دوپیل مورد آزمایش ما آن است که جهت حرکت عقربهٔ ولت‌سنج در پیل (روی- ئیدروژن) عکس جهت آن در پیل دوم است. جهت حرکت عقربهٔ ولت‌سنج درمورد پیل (مس ـ ئیدروژن) می‌رساند که تمایل مولکولهای ئیدروژن برای الکترون‌دهی بیش از تمایل اتمهای مس می‌باشد. چون تمایل الکترون‌دهی در مورد($H_2 - H^+$)صفر فرض شده، تمایل کمتر مس را برای دادن الکترون با علامت منفی نشان می‌دهیم. توجه داشته باشید که چگونه تمایل بیشتر واکنش را برای الکترون‌دهی با علامتهای مربوطهٔ E° مشخص می‌کنیم.



$$\underset{(\text{جامد})}{Zn} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = +۰/۷۶ \text{ ولت}$$

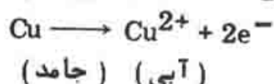


$$\underset{(\text{گاز})}{H_2} \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ = ۰/۰۰ \text{ ولت}$$



$$\underset{(\text{جامد})}{Cu} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = -۰/۳۴ \text{ ولت}$$

در خاتمه یادآور می‌شویم که هرگاه غلظت مواد را دراین پیلهای استاندارد از یک مولار بیشتر کنیم، برای مثال درپیل (ب) مقدار بیشتری کات کبود در اطراف الکترود مس بریزیم، ولتاژ پیل تغییر کرده و برمقدار انحراف عقربه افزوده می‌گردد. در این مورد برحسب اصل لوشاتلیه، در نیمه واکنش



$$\underset{(\text{جامد})}{Cu} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + 2e^-$$

افزایش غلظت یونهای Cu^{2+} که باعث برهم‌زدن تعادل می‌شود، به‌وسیلهٔ جذب الکترونهای بیشتر و تبدیل به اتمهای Cu که بر الکترود مس ته نشین می‌شوند، جبران می‌شود. همچنین کاهش غلظت کات کبود و یا مصرف تدریجی آن هنگام برقراری جریان نیز خود به خود باعث کاهش ولتاژ پیل و ضعیف شدن آن می‌گردد.

۱۳- جدول پتانسیل نیمه پیلی (پتانسیل الکترودی یا پتانسیل اکسیداسیون)

شیمی‌دانها پتانسیل بسیاری از واکنشهای نیمهٔ پیلی را با واحد ولت معین کرده‌اند. مقدار ولت رامقیاس کمی مناسبی جهت نشان دادن تمایل یک نیمه واکنش برای الکترون می‌دانیم. این مقیاس نسبت به‌مقیاس استاندارد وانتخابی‌ما درمورد واکنش $H_2 - H^+$ تعیین شده‌است.

علامت E° مثبت، نشانهٔ تمایل بیشتر نیمه واکنش برای آزاد کردن الکترون نسبت به ئیدروژن می‌باشد. علامت‌منفی E° نیزمی‌رساند که تمایل نیمه واکنش برای آزاد کردن الکترون کمتر از ئیدروژن است.

جدول پتانسیل اکسیداسیون استاندارد برخی نیمه واکنشها

(سری الکتروشیمیایی عناصر)

	احیا کننده → اکسید کننده	(ولت) E°	
احیا کنندهٔ بسیار قوی ↑	$Li \longrightarrow e^- + Li^+$	+۳/۰۴	اکسید کنندهٔ بسیار ضعیف ↓
	$K \longrightarrow e^- + K^+$	+۲/۹۳	
	$Ca \longrightarrow 2e^- + Ca^{2+}$	+۲/۸۷	
	$Na \longrightarrow e^- + Na^+$	+۲/۷۱	
	$Mg \longrightarrow 2e^- + Mg^{2+}$	+۲/۳۴	
	$Al \longrightarrow 3e^- + Al^{3+}$	+۱/۶۶	
	$Mn \longrightarrow 2e^- + Mn^{2+}$	+۱/۱۸	
	$Zn \longrightarrow 2e^- + Zn^{2+}$	+۰/۷۶	
	$Cr \longrightarrow 3e^- + Cr^{3+}$	+۰/۷۴	
	$Fe \longrightarrow 2e^- + Fe^{2+}$	+۰/۴۴	
	$Co \longrightarrow 2e^- + Co^{2+}$	+۰/۲۸	
	$Ni \longrightarrow 2e^- + Ni^{2+}$	+۰/۲۵	
	$Sn \longrightarrow 2e^- + Sn^{2+}$	+۰/۱۴	
	$Pb \longrightarrow 2e^- + Pb^{2+}$	+۰/۱۳	
	$H_2 \longrightarrow 2e^- + 2H^+$	۰۰/۰۰	
	$Sn^{2+} \longrightarrow 2e^- + Sn^{4+}$	−۰/۱۵	
	$Cu \longrightarrow 2e^- + Cu^{2+}$	−۰/۳۴	
	$2I^- \longrightarrow 2e^- + I_2$	−۰/۵۳	
	$Fe^{2+} \longrightarrow e^- + Fe^{3+}$	−۰/۷۷	
	$Ag \longrightarrow e^- + Ag^+$	−۰/۸۰	
	$Hg \longrightarrow 2e^- + Hg^{2+}$	−۰/۸۵	
	$2Br^- \longrightarrow 2e^- + Br_2$	−۱/۰۶	
	$2Cl^- \longrightarrow 2e^- + Cl_2$	−۱/۳۶	
احیا کنندهٔ	$Au \longrightarrow 3e^- + Au^{3+}$	−۱/۵۰	اکسید کنندهٔ
بسیارضعیف	$2F^- \longrightarrow 2e^- + F_2$	−۲/۸۷	بسیار قوی

یادآوری ــ غلظت محلولها یک مولار، دما ۲۵°C و فشار برای گازها یک آتمسفر است .

نیمه واکنشی که آمادگی بیشتری برای از دست دادن الکترون دارد، °E بالاتری داشته و در حکم احیا کنندهٔ قویتر می‌باشد. چرا؟ برعکس نیمه واکنشی که آمادگی کمتری برای دادن الکترون دارد و °E آن کمتر است، احیا کنندهٔ ضعیفی به شمار می‌رود.

برای مثال فلز آلومینیم که در بالای این جدول قراردارد، تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون دارد و در حکم یک احیا کنندهٔ قوی می‌باشد.



$Al \longrightarrow 3e^- + Al^{3+}$ (آبی) $E° = +1/66$ ولت

برعکس، یون فلوئورید که پایین جدول قراردارد، تمایل کمتری برای از دست دادن الکترون دارد و احیا کنندهٔ بسیار ضعیف به شمار می‌رود.



$2F^- \longrightarrow 2e^- + F_2$ $E° = -2/87$ ولت

در آینده خواهیم دید که هرگاه این نیمه واکنشها را در جهت عکس، مورد توجه قراردهیم، یون Al^{3+} را اکسیدکنندهٔ ضعیف و اتم فلوئور را اکسید کنندهٔ بسیار قوی می‌بینیم.

۱۴- استفاده از جدول پتانسیل اکسیداسیون

برای پی‌بردن به اهمیت جدول پتانسیل اکسیداسیون و کسب مهارت در استفادهٔ از آن بجاست که به عقب برگردیم و دانستنیهایی را که سابقاً از آزمایشهای مربوط به اکسیداسیون و احیا به دست آوردیم با جدول مقایسه کنیم. نتیجه‌ای که از این کار عاید می‌شود آن است که:

اولاً — توجیه و تفسیری برای نتایج آزمایشهای نامبرده و علت وقوع آنها به‌دست آید.

ثانیاً — به مهارت لازم جهت استفاده از جدول و انجام دادن پیشگوییها می‌رسیم و بدین‌سان به جای اکتفا در مصرف‌کردن معلومات، در برخی موارد ما نیز سازندهٔ آنها می‌شویم.

۱— نیروی الکترو موتوری یک پیل و چگونگی محاسبه آن پیل (روی — مس) را در نظر می‌گیریم. پتانسیل نیمه‌واکنشهای این پیل به قرار زیر است:



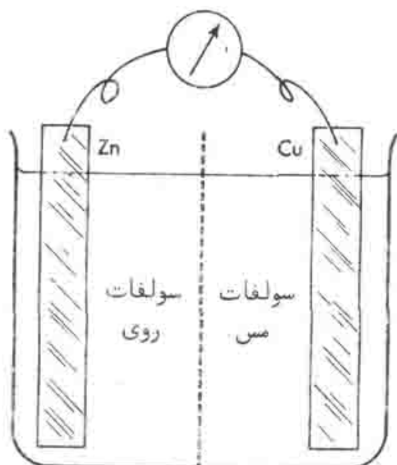
$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E° = 0/76$ ولت



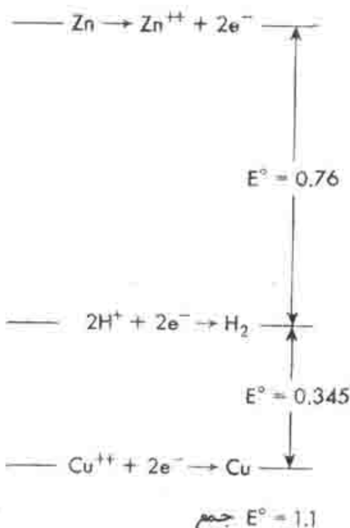
$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $E° = -/34$ ولت

چون تمایل روی‌برای از دست‌دادن الکترون بیشتراست در نتیجه در این پیل اتمهای روی اکسید شده به یونهای روی تبدیل می‌شوند و برعکس یونهای مس با گرفتن الکترون به اتمهای مس مبدل می‌گردند. به عبارت دیگر در این پیل تیغه روی قطب منفی و تیغه مس قطب مثبت را تشکیل می‌دهند.

شکل صفحه بعد طرح ساده‌ای از پیل (روی— مس) رانشان‌می‌دهد. در سمت راست شکل مجموع ولتاژ حاصل از مقایسهٔ تمایل این دو فلز برای آزاد کردن الکترونها نشان داده شده است.



درجهٔ حرارت ۲۵ سانتیگراد



مطابق شکل و شرح فوق ، ولتاژ کلی پیل (روی ــ مس) برابر ۱/۱ ولت می‌باشد . ایــن مقدار را معمولاً " نیروی الکتروموتوری[1] این پیل می‌دانند .

پس می‌توان نوشت : ولت ۱/۱ = (۰/۳۴-) ــ ۰/۷۶ = نیروی الکتروموتوری پیل (روی ــ مس) به طوری که ملاحظه می‌شود برای محاسبه نیروی الکتروموتوری یک پیل ($E_{(پیل)}$) می‌تــوان $E°$ قطب مثبت را از $E°$ قطب منفی کم کرد .

$$E_{(پیل)} = E° (قطب منفی) - E° (قطب مثبت)$$

تمرین ــ نیروی الکتروموتوری یک پیل آهن ــ نقره و یک پیل منیزیم ــ آهن را حساب کنید .

۲ــ پیشگویی در باره انجام پذیر بودن یا انجام پذیر نبودن واکنش‌ها ــ به جاست‌که ابتدا چند واکنش آشنا را مورد بررسی قرار دهیم .

الف ــ اثر اسید کلریدریک بر فلزات ــ می‌دانیم که اسید کلریدریک برآهن اثر کــرده و گاز ئیدرژن آزاد می‌کند ولی بر مس بی اثر است . با مراجعه به جدول پتانسیل اکسیداسیــون استاندارد می‌بینیم که :



$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E° = ۰/۰۰ \text{ ولت}$$

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad E° = +۰/۴۴ \text{ ولت}$$

چون تمایل آهن برای آزاد کردن الکترون بیش از ئیدرژن بوده و درصدد است کـــه الکترونهای خود را به یونهای H^+ منتقل کند و آنها را به صورت اتمهای H تبدیل نماید .

۱ــ در درس فیزیک خوانده‌اید که اختلاف فشار الکتریکی بین دو قطب پیل وقتی که به‌جز ولت‌سنج دستگاه دیگری در مدار نباشد ، نیروی الکتروموتوری مولد Electro Motive Force در نظر می‌گیرند .

این اتمها نیز به صورت مولکولهای H_2 درآمده و از محلول خارج می‌شوند . چنین واکنشی باید در جهت زیر پیش برود .



$$\underset{(\text{آبی})}{Fe+2H^+} \longrightarrow H_2+\underset{(\text{آبی})}{Fe^{2+}}$$

معادله کامل واکنش نیز به صورت زیر نوشته شود .



$$Fe+2HCl \longrightarrow H_2+FeCl_2$$

که در آن اسید کلریدریک آهن را اکسید کرده و آهن نیز اسید را احیا نموده است .



در مورد مس نیز: $Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2\bar{e}$ $\quad E^\circ=-۰/۳۴$

تمایل مس برای از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به یونهای مثبت کمتر از ئیدرژن است . بنابراین نمی‌تواند به یونهای H^+ الکترون بدهد و آنها را از محیط خارج کنـــد . در نتیجه واکنش انجام پذیر نیست .

ب ـ اثر مس بر محلول نیترات نقره ـ با این آزمایش قبلا" آشنا شده‌اید .

پتانسیل نیمه واکنشها به قرار زیر است .



$$Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2\bar{e} \qquad E^\circ=-۰/۳۴ \text{ ولت}$$



$$Ag \longrightarrow Ag^{+}+\bar{e} \qquad E^\circ=-۰/۸۰ \text{ ولت}$$

بزرگتر بودن E° مس نشانه آن است که تمایل این فلز برای از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به یون مثبت بیشتر از نقره است . بنابراین هرگاه پیلی تشکیل شود مس قطب منفی و نقره قطب مثبت آن پیل خواهد بود . نیروی الکتروموتوری چنین پیلی به صورت زیر محاسبه می‌شود .

$$E_{(\text{پیل})}=-۰/۳۴-(-۰/۸)=+۰/۴۶ \text{ ولت}$$

چون نیروی الکتروموتوری این پیل مقدار مثبتی است [1] پس واکنش انجام پذیر است . به عبارت دیگر واکنش میان فلز مس و محلول نیترات نقره انرژی زاست و خود به‌خود پیشرفت می‌کند .

پ ـ اثر گاز کلر بر محلول یدیدپتاسیم ـ می‌دانید که از عبور دادن گاز کلراز محلول یدید پتاسیم ، ید قهوه‌ای رنگ آزاد می‌شود .



$$2KI+Cl_2 \longrightarrow 2KCl+I_2$$

یا



$$2I^-+Cl_2 \longrightarrow 2Cl^-+I_2$$

نیمه واکنشهایی که‌در جدول پتانسیل‌اکسیداسیون آمده و برای این بررسی‌مفیدهستند به قرار زیر است .



$$2I^- \longrightarrow I_2+2\bar{e} \qquad E^\circ=-۰/۵۳ \text{ ولت}$$



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2+2\bar{e} \qquad E^\circ=-۱/۳۶ \text{ ولت}$$

۱ـ می‌توان گفت که‌هرگاه نیروی الکتروموتوری پیل بیش از ۰/۲ ولت باشد واکنش عمده و به طور قابل ملاحظه‌ای انجام پذیر است .

مقایسه مقادیر E° در نیمه واکنشهای بالا نشان می‌دهد که چون E° نیمه واکنش اول بزرگتر است بنابراین یونهای یدید (I^-) تمایل بیشتری به دادن الکترون اکسید شدن دارند. بدیهی است که در این مورد، اتمهای کلر نقش گیرنده الکترون را خواهند داشت.

اگر بخواهیم با استفاده از این نیمه واکنشها پیلی تشکیل دهیم، الکترودی که درکنار آن یونهای یدیداکسید می‌شوند، قطب منفی و الکترودی که در اطراف آن اتمهای کلر با گرفتن الکترون به‌یونهای‌کلریدمبدل‌می‌گردند قطب‌مثبت را تشکیل خواهند داد. نیروی الکتروموتوری چنین پیلی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$E_{(\text{پیل})} = -0/53 - (-1/36) = +0/83$ ولت

چون نیروی الکتروموتوری پیل به اندازه کافی مثبت است پس می‌توان گفت که واکنش میان گاز کلر و یونهای یدید انرژی‌زا بوده و خود به خود پیشرفت می‌کند.

ث ــ آیا می‌توان با وارد کردن برم درمحلول کلرید سدیم، گاز کلر تهیه کرد؟ به عبارت دیگر آیا واکنش زیر انجام پذیر است.



$2NaCl + Br_2 \longrightarrow 2NaBr + Cl_2$

نیمه واکنشهای مربوط به کلر و برم در جدول پتانسیل اکسیداسیون به قرار زیراست:



$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^\circ = -1/36$ ولت



$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$ $E^\circ = -1/06$ ولت

چنانکه برم توانایی آزاد کردن کلر را از نمکهای آن داشته باشد انتظار داریم که یونهای کلرید با از دست دادن الکترون اکسید شوند و به گاز کلر تبدیل گردند. بدین ترتیب کلر درحکم‌قطب منفی‌پیل می‌باشد. برم‌نیز با گرفتن الکترون احیا شود و به یونهای برمید مبدل گردد وقطب مثبت پیل راتشکیل‌دهد. نیروی الکتروموتوری چنین پیلی به‌صورت زیرمحاسبه‌می‌شود.

$E_{(\text{پیل})} = -1/36 - (-1/06) = -0/3$ ولت

چون‌نیروی‌الکتروموتوری پیل‌منفی‌است پس واکنش میان برم و یونهای کلرید انرژی‌گیر است و خود به خود انجام پذیر نیست.

ت ــ اگر تیغه نقره را در محلول سولفات آهن (II) وارد کنیم آیا واکنشی انجام می‌گیرد؟ به عبارت دیگر آیا واکنش زیر انجام پذیر است؟ $Fe^{2+} + 2Ag \longrightarrow 2Ag^+ + Fe$

نیمه واکنشها به قرار زیر است:



$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $E^\circ = +0/44$ ولت



$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$ $E^\circ = -0/8$ ولت

اگر واکنش بالا انجام پذیر باشد باید تیغه نقره قطب منفی و تیغه آهن قطب مثبت پیل باشد (چرا؟). نیروی الکتروموتوری این پیل برابر است با

$E_{(\text{پیل})} = -0/8 - (+0/44) = -1/24$ ولت

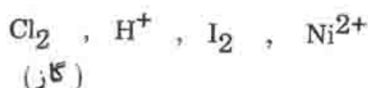
و واکنش انجام پذیر نیست.

تمرین

۱ــ هرگاه چند میلهٔ فلزی‌مانند آلومینیم، آهن، قلع، روی، مس و نقره در اختیار داشته باشید، طرح آزمایشهایی را جهت ساختن چند پیل الکتروشیمیایی پیشنهاد کنید که درهریک دو فلز از فلزهای فوق همراه با مواد دیگر مورد نیاز شما به کار رود. در هرمورد شکل پیل را رسم کنید و با استفاده از جدول پتانسیل اکسیداسیون، ولتاژ پیل را پیش بینی کنید.

۲ــ یک تکه فلز آهن را در محلول کلرید قلع (II) و یک تکه قلع را در محلول کلرید آهن (II) وارد می‌کنیم. چه نوع واکنشی را پیش بینی می‌کنید؟ دلیل خود را با توجه به جدول پتانسیل و اعداد آن بیان کنید.

۳ــ با استفاده از جدول پتانسیل اکسیداسیون معین کنید کدام یک از مواد زیر می‌تواند یون برمید (Br^-)را اکسید کند؟


Cl_2 (گاز) , H^+ , I_2 , Ni^{2+}

۱۵- برخی محدودیتها در استفاده از جدول

ضمن امکان استفاده فراوان از جدول، بجاست که به برخی محدودیتهای آن نیز اشاره کنیم:

۱ــ همان‌طوری که گفته شد، پتانسیلهای اکسیداسیون E°که درجدول آمده است، درشرایط استاندارد و براساس‌دمای ۲۵°C و غلظت یک مولار از مواد یا فشار یک اتمسفر از گازها تعیین شده است. حال هرگاه یکی از این عوامل تغییرکند، تغییری در دقت محاسبهٔ ولتاژ پیل‌حاصل می‌شود. در موارد غیر استاندارد از روابط و فرمولهای خاصی استفاده می‌کنند که مطالعهٔ آنها خارج از حدود بحث این کتاب است.

۲ــ در بسیاری از موارد، بدون نیاز به انجام دادن آزمایش، می‌توان پیش بینی کرد که واکنش قابل ملاحظه‌ای به طور خود به خود میان دو ماده انجام می‌گیرد یاخیر؟

چنین پیش بینیهایی به کمک اعدادE° جدول انجام می‌گیرد. محدودیتی که در اینجا وجود دارد آن‌است که به کمک این اعداد نمی‌توان دقیقاً" سرعت و شدت واکنش را نیز پیش‌ــ بینی کرد. برای آگاهی از سرعت یک واکنش نیاز به تحقیق تجربی و آزمایشگاهی داریم. برای مثال هرگاه در مقام مقایسهٔ فعالیت فلز سدیم با فلز کلسیم باشیم، با مراجعهٔ به جدول به نتایج زیر می‌رسیم.


$$\underset{(\text{جامد})}{Ca} \longrightarrow 2e^- + \underset{(\text{آبی})}{Ca^{2+}} \qquad E^\circ = ۲/۸۷ \text{ ولت}$$


$$\underset{(\text{جامد})}{Na} \longrightarrow e^- + Na^+ \qquad E^\circ = ۲/۷۱ \text{ ولت}$$

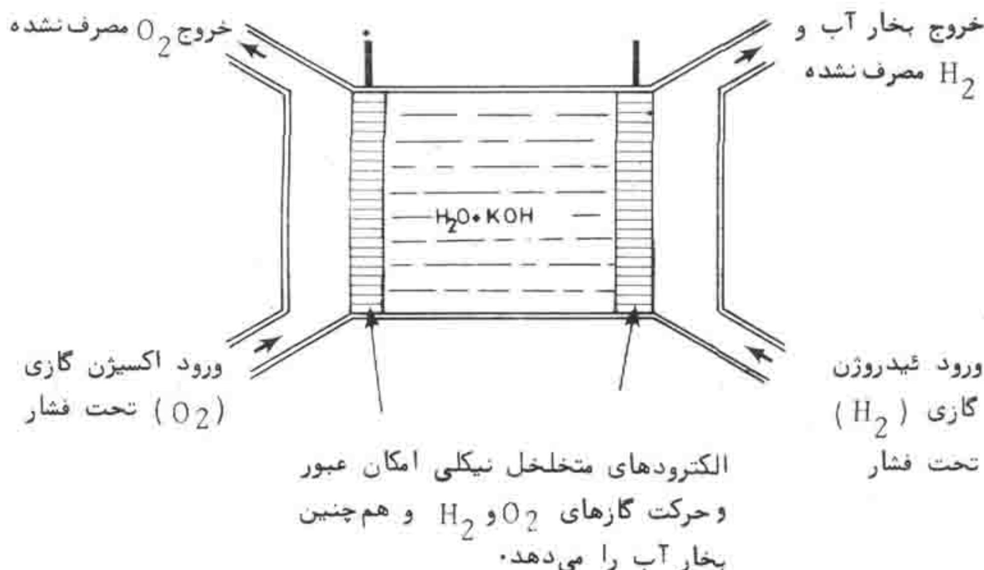
چنین به نظر می‌رسد که فعالیت کلسیم و شدت واکنش آن با آب بیش از سدیم‌است، در

صورتی که عملاً می‌دانیم که واکنش کلسیم ملایمتر است. در اینجا عوامل دیگری مطرح می‌شود که از جملهٔ آنها چگونگی ساختمان بلورین فلز، بارالکتریکی یون فلز و چگونگی حل شدن محصول واکنش در آب می‌باشد.

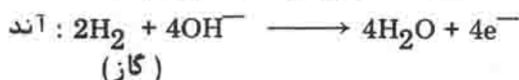
۱۶- پیلهای سوختی (Fuel Cell)

در این فصل با مفاهیم پیلهای الکتروشیمیایی و چگونگی محاسبهٔ نیروی الکتروموتوری آنها آشنا شدید. نمونه‌های عملی برخی از این پیلها و چگونگی کار آنها را در درس فیزیک می‌خوانید.

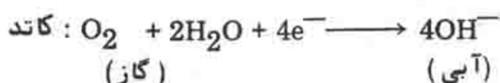
یکی از نمونه‌های جدیدتر پیلهای مولد جریان برق، پیلهای سوختی نامیده می‌شود. در یک پیل سوختی، انرژی شیمیایی مستقیماً به انرژی الکتریکی قابل مصرف تبدیل می‌گردد و در نتیجه تا حدود زیادی از اتلاف انرژی جلوگیری می‌شود. در یک پیل سوختی ممکن است تا حدود ۷۵ درصد انرژی شیمیایی یک سوخت مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل شود، در صورتی که در روشهای متداول تبدیل انرژی شیمیایی سوختهای معمولی به انرژی الکتریکی که شامل سوزاندن سوخت و استفاده از انرژی گرمایی حاصل برای تولید بخار و چرخانیدن توربین مولد برق است، بازده کمتر از ۴۰ درصد است. شکل زیر طرح ساده یک پیل سوختی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، گازهای ئیدروژن و اکسیژن از دو طرف وارد پیل شده و در مجاورت کاتالیزور مناسب با یکدیگر ترکیب می‌شوند. الکترولیت ممکن است محلول KOH باشد.



نیمه‌واکنشهایی که در الکترودهای پیل انجام می‌گیرند، به قرارزیر است.



آند : $\underset{(\text{گاز})}{2H_2} + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$



کاتد : $\underset{(\text{گاز})}{O_2} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{4OH^-}$

انتقال الکترونها ازطریق‌مدارخارجی‌صورت می‌گیرد و در نتیجه جریان برق پدیدمی‌آید. این واکنش‌مستلزم‌جریان مداوم هردو گاز است که در دمای تقریبی ۲۵۰°C و فشار ۵۰ اتمسفر با یکدیگر ترکیب می‌شوند.

مشکلات فنی همراه با این نوع پیلها تا کنون مانع استفادهٔ وسیع از آنها شده است.

تمرین

در فصل دوم کتاب شیمی سال اول به برخی مسائل زندگی که شیمی‌دانان در تلاش حل آنها مستنداشاره شده است. از جملهٔ این مسائل بحران انرژی و آلودگی محیط زیست می‌باشد توضیح دهید که چگونه موفقیت در استفادهٔ گسترده از پیل سوختی به حل این دو مسئله کمک می‌کند؟

۱۷- الکترولیز

کلیهٔ واکنشهای اکسیداسیون و احیا را که در پیلها مورد مطالعه قرار دادیم، به‌طورخود به خود انجام می‌گیرند و در جهتی پیش می‌روند که در آن انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌گردد. در این مبحث با نوع دیگری از واکنشهای اکسیداسیون و احیا سر و کار داریم. واکنشهایی که به‌زور جریان‌الکتریسیته که از خارج به‌آنها تحمیل‌می‌شود. برخلاف‌میل‌طبیعیشان پیش می‌روند و در آنها انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌گردد. چنین واکنشهایی را الکترولیز می‌نامیم.

بدیهی است که مبنای کلیهٔ واکنشهای پیل الکتروشیمیایی و الکترولیز،انتقال الکترون می‌باشد. مطابق جدول پتانسیل اکسیداسیون، تمایل اتمهای فلز روی برای از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به یون (اکسیداسیون در آند) به صورت زیر بیان می‌شود.



$\underset{(\text{جامد})}{Zn} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Zn^{2+}} + 2e^-$ $\qquad E^\circ = ۰/۷۶$ ولت

حال در عمل الکترو لیز که عکس عمل پیل الکتریکی به شمار می‌رود، فشار الکترونهای تحمیل شده از خارج،کاتیونهای روی را در کاتد به اتمهای روی "برمی‌گرداند".



$\underset{(\text{آبی})}{Zn^{2+}} + 2e^- \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Zn}$ $\qquad E^\circ = -۰/۷۶$ ولت

چون واکنش احیا شدن در کاتد عکس واکنش قبلی اکسیداسیون است، علامت E° تغییر کرده‌است. در حقیقت هرگاه علامت مثبت را در (ولت ۰/۷۶ + = E°)، تمایل زیاد روی برای از دست دادن الکترون و اکسید شدن بدانیم ، باید علامت منفی را در (ولت ۰/۷۶ − = E°)، تمایل کم یونهای روی را برای دریافت الکترون و احیاشدن در نظر بگیریم. با این ترتیب ، عناصربالای‌سری‌الکتروشیمیایی که هنگام تشکیل پیل به صورت اتم بوده و تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون و اکسید شدن دارند، هنگام الکترولیز که به صورت یون می‌باشند، تمایل کمتری برای گرفتن الکترون و احیا شدن از خود نشان می‌دهند. برای مثال، اتمهای Na که پتانسیل اکسیداسیون بسیار زیادی دارند (ولت ۲/۷۱ = E°) پس از تبدیل شدن به یونهای Na^+ محلول‌درآب، تمایلی برای گرفتن الکترون و برگشت به اتمهای سدیم از خودنشان نمی‌دهند. بالعکس، عناصر پایین‌تر سری الکتروشیمیایی (مانند مس که پتانسیل اکسیداسیون آن برابر ۰/۳۴− = E° ولت است و هنگام تشکیل پیل الکتروشیمیایی) (در پیل روی، مس)، تمایل چندانی برای از دست دادن الکترون و اکسید شدن ندارند، هنگام الکترولیز، تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون و احیا شدن از خود نشان می‌دهند.

یاد آوری : بجاست که تفاوت میان نقش آند و کاتد را در پیل الکتریکی و در الکترولیز مشخص کنیم تغییرات انجام یافته را در مورد Zn مثال می‌زنیم:

در پیل الکتریکی	در الکترولیز
$Zn \longrightarrow 2e^- + Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$
ولت ۰/۷۶ + = E°	ولت ۰/۷۶ − = E°
فلز روی ضمن از دست دادن الکترون و حل شدن، قطب منفی پیل را به وجود می‌آورد.	یونهای روی ضمن گرفتن الکترون ، درقطب منفی ته نشین می‌شود.
واکنش حل شدن روی از نوع اکسیداسیون است، بنابراین قطب‌منفی درپیل الکتریکی نقش آند را دارد.	واکنش ته نشین شدن روی از نوع احیاست، بنابراین قطب منفی در الکترولیز نقش کاتد را دارد.

اکسیداسیون آنیونها در آند

نیمه واکنشهای هالوژنها را که از جدول پتانسیل اکسیداسیون استخراج کرده‌ایم از نظر می‌گذرانیم.


$2I^- \longrightarrow 2e^- + I_2$ ولت ۰/۵۳ − = E°


$2Br^- \longrightarrow 2e^- + Br_2$ ولت ۱/۰۶ − = E°


$2Cl^- \longrightarrow 2e^- + Cl_2$ ولت ۱/۳۶ − = E°

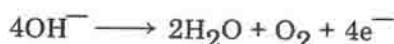
مطابق این نظام، تمایل آنیونهای یدید برای از دست دادن الکترون و آزاد شدن بیش از کلرید است. به زبان دیگر، در میدان رقابت برای اکسید شدن در آند، یدید آسانتر از کلرید اکسید می‌شود و نسبت به آن برنده است.

موقعیت یون OH^- برای از دست دادن الکترون بعداز یونهای یدید و برمید و قبل از یون کلرید است.



$$I^- > Br^- > OH^- > Cl^-$$

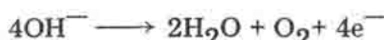
یونهای OH^- مطابق نیمه‌واکنش زیر در آند الکترون از دست می‌دهند و اکسید می‌شوند. محصول عمل در این مورد گاز اکسیژن و آب است.



$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

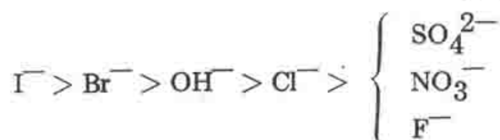
این واکنش برای ما اهمیت زیادی دارد. چنین اکسیداسیونی نه فقط در محلول بازی، بلکه در محلول خنثی نیز که مولکولهای آب در آن به نسبت ناچیزی به یونهای H^+ و OH^- یونیزه می‌شود، در آند انجام می‌گیرد. درست است که یونهای OH^- حاصل از یونیزاسیون تعادلی آب $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ بسیار جزئی است، ولی مطابق اصل لوشاتلیه، با اکسید شدن OH^- و مصرف شدن آن در آند، مرتبا" مقدار دیگری از مولکولهای آب یونیزه می‌شود.

چون ولتاژ لازم برای اکسید کردن آنیونهای دیگری از قبیل SO_4^{2-} و NO_3^- و F^- که در محلول آبی هستند، بیش از مقدار لازم برای اکسیداسیون OH^- موجود در آب می‌باشد، از این رو معمولا" در کلیهٔ الکترولیزهایی که در محلولهای آبی صورت می‌گیرند، این آنیونها در آند اکسید نمی‌شوند و همچنان در محلول باقی می‌مانند و یونی که به‌جای آنها اکسید می‌شود OH^- حاصل از آب است. بنابراین می‌توان گفت که به جای یونهای سولفات، نیترات و فلوئورید، مولکولهای آب هستند که در آند اکسید می‌شوند و گاز اکسیژن را مطابق نیمه واکنش آزاد می‌کنند.



$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

اکنون مطالب را خلاصه می‌کنیم. در مقام رقابت برای اکسیدشدن در آند، معمولا" تمایل آنیونهای زیر از چپ به راست کمتر می‌شود.

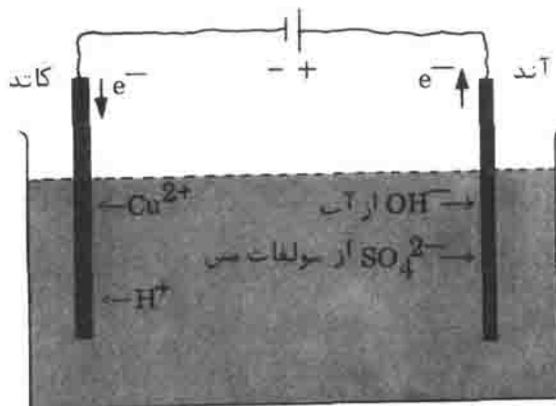


$$I^- > Br^- > OH^- > Cl^- > \begin{cases} SO_4^{2-} \\ NO_3^- \\ F^- \end{cases}$$

برای آشنایی با واکنشهای الکترولیز و بررسی رقابت یونهای گوناگون برای از دست دادن بار الکتریکی و آزاد شدن، بجاست که چند مثال گوناگون را مورد توجه قراردهیم. در هر مورد می‌توان از الکترودهای زغالی در آزمایشگاه استفاده کرد.

۱ــ الکترولیز محلول سولفات مس

یونهای موجود در محلول :



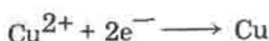
محلول سولفات مس در آب

ــ کاتیونهای Cu^{2+} و آنیونهای SO_4^{2-} که از یونیزه شدن سولفات مس به دست می‌آیند.

ــ اندکی از کاتیونهای H^+ و آنیونهای OH^- از آب

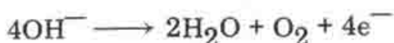
فرآیندهای انجام یافته هنگام الکترولیز:

الف ــ احیا در کاتد ــ چون مس در سری الکتروشیمیایی عناصر پایین‌تر از ئیدروژن است در میدان رقابت، فقط یونهای Cu^{2+} از کاتد الکترون می‌گیرند و به اتمهای Cu° تبدیل می‌گردند پیدایش فلز قرمز رنگ مس بر میلهٔ زغالی گواه برعمل احیا در کاتد است.



$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Cu}$$

ب ــ اکسیداسیون در آند ــ در میدان رقابت میان یونهای OH^- مربوط به آب و SO_4^{2-}، فقط یونهای OH^- برنده شده و مطابق نیمه‌واکنش زیر در آند اکسید می‌شوند و گاز اکسیژن پدید می‌آورند:



$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

نتیجهٔ عملی از این الکترولیز آن است که فلز مس در کاتد رسوب کرده و گاز اکسیژن در آند متصاعد می‌شود. یونهای H^+ و یونهای SO_4^{2-} نیز در محلول باقی می‌مانند.

۲ــ الکترولیز محلول اسید سولفوریک

یونهای موجود در محلول:

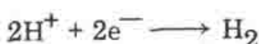
ــ کاتیونهای H^+ و آنیونهای SO_4^{2-} حاصل از یونیزه شدن اسیدسولفوریک

ــ اندکی از کاتیونهای H^+ و آنیونهای OH^- از آب

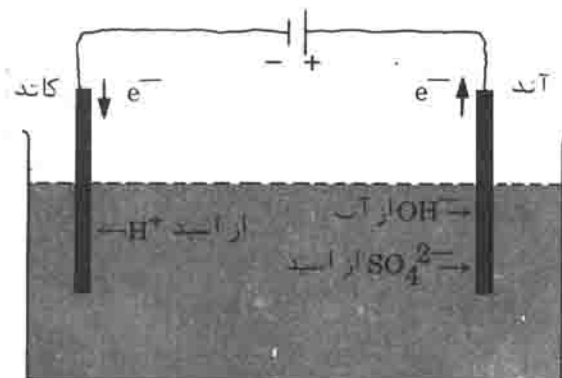
فرآیندهای انجام یافته هنگام الکترولیز:

الف ــ احیا در کاتد ــ یونهای H^+ احیا می‌شوند

(گاز ئیدروژن در کاتد آزاد می‌گردد)



$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$



محلول H_2SO_4 در آب

ب ــ اکسیداسیون در آند ــ در میدان رقابت، یونهای OH^- بر SO_4^{2-} پیروز می‌شوند.

(گاز اکسیژن در آند آزاد می‌شود) $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

بنابراین باید گفت که در حقیقت مولکولهای آب هستند، که از راه احیا در کاتد و اکسیداسیون در آند، مرتبا" مصرف می‌شوند. به همین جهت غلظت اسید به تدریج که الکترولیز پیش‌می‌رود، زیاد می‌شود.

۳ــ الکترولیز محلول آبی کلرید سدیم [۱]

یونهای موجود در محلول:

ــ کاتیونهای Na^+ و آنیونهای Cl^- از کلریدسدیم

ــ اندکی یونهای H^+ و OH^- از آب

فرآیندهای الکترولیز:

الف ــ در کاتد ــ در میدان رقابت میان یونهای H^+ و Na^+، ئیدروژن احیا می‌شود. زیرا این عنصر در سری الکتروشیمیایی عناصر پایین‌تر از سدیم قرار دارد.

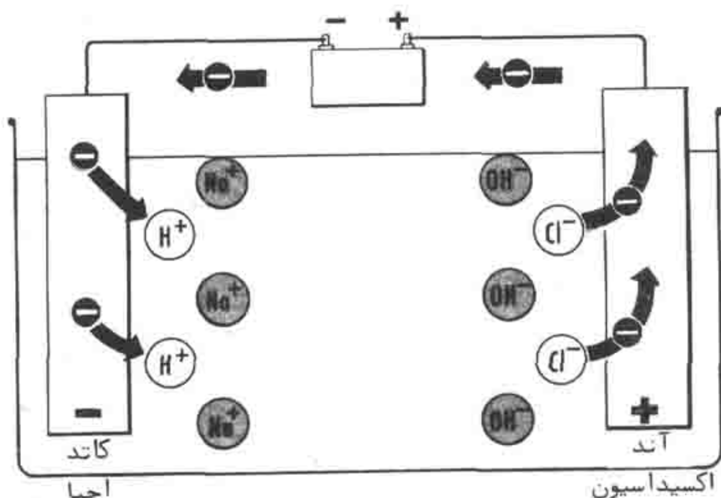


(گاز ئیدروژن در کاتد آزاد می‌شود) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

افزودن چندقطره فنل فتالئین به محلول و ارغوانی شدن آن در اطراف کاتد، گواه براین است که یونهای H^+ حاصل ازتجزیهٔ آب به‌مصرف‌رسیده‌اند وتراکم OH^- باقیمانده باعث‌پیدایش خواص بازی در این ناحیه است.

ب ــ در آند ــ مطابق جدول صفحهٔ ۸۶ درمیدان‌رقابت‌میان Cl^- و OH^- بایدیونهای OH^- پیروز شوند و اکسیژن آزاد شود. در محلولهای رقیق نیز چنین پدیده‌ای صورت می‌گیردولی در

۱ــ می‌دانید که الکترولیز کلرید سدیم مذاب، مستقیما" به گاز کلر در آند و فلز سدیم درکاتد می‌انجامد.

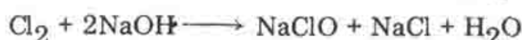


آزمایشگاه معمولا" الکترولیز را با محلول غلیظ نمک طعام انجام می‌دهند که در آن غلظت یون‌های Cl^- خیلی بیشتر از یونهای OH^- است. تراکم یونهای کلر و برخی عوامل دیگر باعث پیش آمدن یک وضع غیرعادی و آزاد شدن کلر می‌گردد.



$2Cl^- \longrightarrow 2e^- + Cl_2$ (گاز کلر در آند آزاد می‌شود)

در شرایط آزمایشگاهی **معمولا"** قسمتی از گاز کلر حاصل درآند با محلول سود پدید آمده در **کاتد** ترکیب شده و آب ژاول به‌وجود می‌آورد.



$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$

در صنعت معمولا" با استفاده از دیوارهٔ متخلخلی (دیافراگم) مانع **نفوذ** کلر به سود شده و در نتیجه از الکترولیز آب نمک، مقادیر عظیمی ئیدروژن، کلر و سود به دست می‌آورند.

یک مسئلهٔ اقتصادی

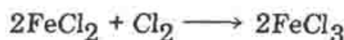
در تصفیهٔ آب شهر تهران با همین روش، سنگ‌نمک ناخالص و ارزان‌قیمت را در آب حل کرده و الکترولیز می‌کنند تا گاز کلر مورد نیاز را برای ضدعفونی کردن، فراهم نمایند.

نکتهٔ جالب آن است که گاز ئیدروژن را در قسمت دیگری با گاز کلر می‌سوزانند و HCl پدید آمده را در آب حل می‌کنند تا به اسید کلریدریک برسند. آن‌گاه آهن قیچی (فضولات آهن حاصل از قوطی‌سازی کارخانه‌های روغن نباتی و کنسروسازی) را دراسید حل می‌کنند.



$Fe + 2HCl \longrightarrow H_2 + FeCl_2$

بالاخره با استفاده از مقدار دیگری گاز کلر، کلرید آهن (II) را به کلرید آهن (III) اکسید می‌کنند.



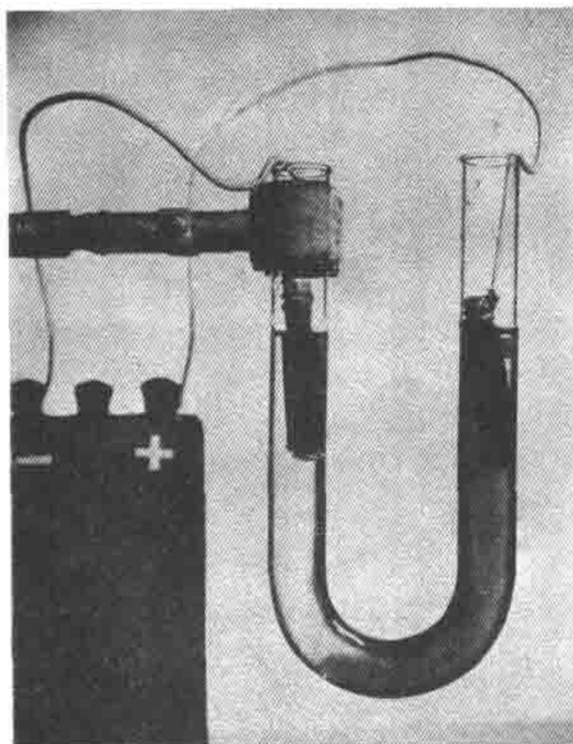
$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

وبدین‌وسیله به‌محلول $FeCl_3$ که مصرف فراوانی برای تصفیه آب شهر تهران و جدا کردن گل و لای از آن دارد، دسترسی پیدا می‌کنند.

آزمایش ــ الکترولیز محلول یدید پتاسیم

ابزار و مواد موردنیاز: لولهٔ U، دو قطب زغالی (می‌توان از میله‌های زغالی پیل خشک یا مغز مداد استفاده‌کرد)، دوتکه‌سیم، دو پیل خشک (جمعاً در حدود ۹ ولت)، محلول فنل‌فتالئین، محلول تازهٔ چسب نشاسته.

محلولی از یدید پتاسیم به غلظت تقریبی ۰/۵ مولار تهیه کنید. چندقطره فنل فتالئین و چند قطره محلول چسب نشاسته درآن بریزیدو هم بزنید. محلول را مطابق شکل در لولهٔ U



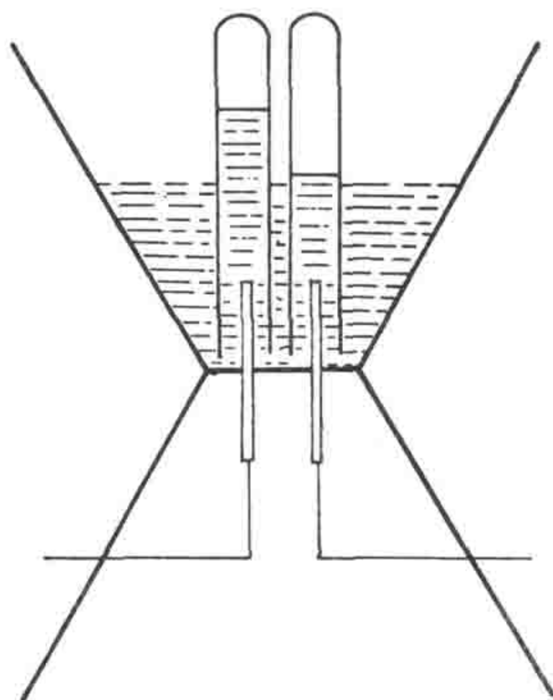
ریخته و جریان الکتریسیته‌ازآن عبور دهید. به دقت مشاهده‌کنید و نتایج را یادداشت کنید. آیا واکنشهایی صورت‌می‌گیرد؟ گازی پدیدمی‌آید؟رنگی تغییرمی‌کند؟چگونه پدیده‌های مشاهده شده را توجیه می‌کنید؟ واکنشهای اکسیداسیون و احیای انجام یافته در آند و کاتد را توضیح دهید.

تمرین

هرگاه بدانید که الکترولیز محلول $CuCl_2$ درآب، باعث آزاد شدن گاز کلر و فلز مس می‌شود، ضمن ترسیم شکل، واکنشهای اکسیداسیون و احیا را در آند و کاتد بیان کنید و علت الکترولیز نشدن آب را بیان نمایید.

فعالیت عملی: انجام دادن یک آزمایش پژوهشی در منزل

(ساختن دستگاه سادهٔ الکترولیز در منزل و تحقیق دربارهٔ الکترولیز محلول سولفات سدیم). ابزار و مواد مورد نیاز: دو لیوان بستنی خالی، دومیلهٔ زغالی مربوط به پیل خشک کهنه (یا دوتکه مغز مداد)، دو تکه سیم، شمع یا موم، سولفات سدیم (این مادهٔ ارزان قیمت اغلب در داروخانه‌ها به نام سولفات دوسود به فروش می‌رسد)، پیل خشک کتابی (قوهٔ ۴/۵ ولت) دولولهٔ آزمایش یا دوشیشهٔ خالی پنی‌سیلین.



دوسوراخ‌کوچک به فاصلهٔ تقریبی ۴سانتیمتر درته‌لیوان مقوایی به‌وجود بیاورید و میله‌های زغالی را از آنها عبور دهید. برای جلوگیری از نفوذ مایع، اندکی موم یا شمع مذاب در محل سوراخها بریزید. می‌توان لیوان مقوایی دیگری را مطابق شکل به طور واژگون روی میز قرار داد و از آن به عنوان پایه برای این دستگاه استفاده کرد. محلولی از سولفات سدیم تهیه کنید و از آن برای ریختن در لیوان و پرکردن لوله‌های آزمایش استفاده کنید. پس از نصب دستگاه و وصل کردن سیمها به دو سرپیل، تغییرات انجام یافته را مشاهده کنید.

با پرشدن یکی از لوله‌ها به وسیلهٔ گاز، جریان الکتریسیته‌را قطع کنید. حجم گازها را با یکدیگرمقایسه‌کنید. ارتفاع گازها را در هریک ازدولوله به‌وسیلهٔ کش‌لاستیک یا لاک علامتگذاری کنید. حجم گاز در کنار کدام قطب بیشتر است؟ دهانهٔ هریک از لوله‌ها را با انگشت‌گرفته واز دستگاه‌خارج‌کنید. چوب باریک نیم‌افروخته را در لوله‌ای که‌گاز کمتر دارد واردکنید، چه‌مشاهده

می‌کنید؟ حدس می‌زنید چه نوع گازی باشد؟ اثر چوب شعله‌ور را روی گاز دیگر امتحان کنید. دربارهٔ جنس این گاز چه حدس می‌زنید؟

لوله پر از گاز را با دستمال بگیرید، انگشت خود را از دهانهٔ آن دور کرده و فورا" چوب کبریت افروخته را به دهانهٔ آن نزدیک کنید. چه اتفاقی می‌افتد؟ حدس بزنید چه نوع گازی در این لوله بوده است؟

باتوجه به نشانه‌هایی که روی لوله‌ها گذاشته بودید، بیان کنیدکه چگونه می‌توان حجم هر یک از دو گاز را مشخص کرد؟ هرگاه فرض کنید که این حجمها در شرایط متعارفی اندازه گیری شده باشد، چگونه می‌توانید وزن هریک را حساب کنید؟

نسبت حجم و وزن هر یک از دو گاز را نسبت به یکدیگر چقدر است؟ آیا این نسبت برابر نسبت میان گازهای ئیدروژن و اکسیژن در آب است؟ درصورتی‌که پاسخ منفی باشد، آیا می‌توانید، از این آزمایش نتیجه بگیرید که قابلیت حل شدن گاز اکسیژن یا ئیدروژن بیشتر است؟آیا می‌توان از مجموع تحقیق تجربی انجام یافته، به طور قاطع در بارهٔ جنس دو گازآزاد شده در این آزمایش داوری‌کرد؟ پس‌از اطمینان از نوع گازهای آزاد شده و دانستن این نکته که سولفات سدیم در این‌واکنش‌فقط نقش الکترولیت‌را داشته‌و دچارتجزیهٔ‌الکتریکی نشده است،واکنشهای اکسیداسیون و احیا را در آند و کاتد بنویسید ودلیلی برای تجزیه نشدن سولفات سدیم بیان کنید. آیا می‌توان بااین‌عمل محلول‌سولفات سدیم را غلیظ کرد؟ محلول سولفات مس را چطور؟

کاربردهای دیگری برای الکترولیز

آبکاری با مس ــ در آبکاری الکتریکی، یونهای محلول یک فلز را به صورت لایهٔ فلزی‌نازک برجسمی که از فلز دیگر ساخته شده است، رسوب می‌دهند. مثال‌مورد بحث‌ما، آبکاری با فلز مس است.

الکترولیت‌رامعمولا" سولفات مس می‌گیرند. جسم مورد نظر را (مانندکلید درشکل زیر)



که می‌خواهند آب مس بدهند به کاتد وصل می‌کنند.

آند را نیزفلزمس‌می‌گیرند. با توجه به شرح واکنشهای قبلی، اکسیداسیون و احیا به‌صورت زیر انجام می‌گیرد.

الف ــ احیا در کاتد.



$$\underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}} + 2e^{-} \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Cu}$$

ب ــ اکسیداسیون در آند.



$$\underset{(\text{جامد})}{Cu} \longrightarrow 2e^{-} + \underset{(\text{آبی})}{Cu^{2+}}$$

بنابراین فلز مس در آند خورده شده وحل می‌شود، آن‌گاه به صورت لایهٔ نازکی از فلزدر کاتد ته نشین می‌گردد که اصطلاحا" آن را آب فلز می‌گویند.

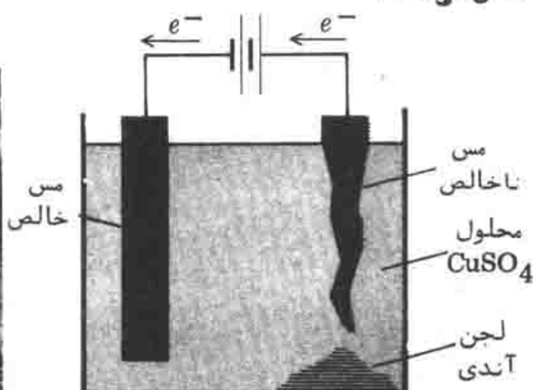
تصفیهٔ الکتریکی فلز مس

برای خالص کردن فلز مس نیز از روش‌گفته شده در آبکاری استفاده می‌کنند. بدین ترتیب که فلز ناخالص را که از کوره‌های استخراج فلز به دست آمده، در آند و تیغه‌های نازکی از فلز مس خالص را در کاتد قرار می‌دهند. محلول را نیز سولفات و اندکی اسیدسولفوریک می‌گیرند. باعبوردادن‌جریان‌مستقیم الکتریسیته‌باولتاژکم ، اتمهای‌مس‌ازآندناخالص‌کنده‌شده‌وبه‌صورت‌محلول در می‌آیند. از طرف دیگر یونهای مس به صورت مس خالص روی‌کاتد می‌نشینند.

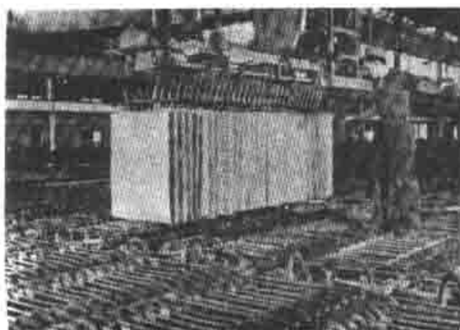
شکلهای زیر چگونگی کار را نشان می‌دهند.

شکل الف ــ شمای ساده‌ای از چگونگی خورده شدن آند و ته نشین شدن مقداری "لجن" را زیر ان نشان‌می‌دهد. این لجن شامل ناخالصیهای فلز مس‌بوده که گاهی با اندکی‌نقره وطلا.

شکل ب ــ تیغه‌های بزرگ مس خالص را که از سلولهای تصفیهٔ الکتریکی به دست آمده، نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

تصفیهٔ الکتریکی فلز از بهترین راههای خالص‌سازی فلزهامی‌باشد. درجهٔ خلوص مس‌در این روش ممکن است به ۹۹/۹ درصد برسد.

۱۸- عددهای اکسیداسیون

کلیهٔ واکنشهای اکسیداسیون و احیاکه‌تاکنون مورد بحث ما قرارگرفت، مشمول تعریف کلی انتقال‌الکترون از مادهٔ احیاکننده به مادهٔ‌اکسیدکننده بود. چنین تعریفی در مورد یک ترکیب که خصلت یونی دارد به‌خوبی قابل قبول است. همان‌طوری که در فصل پیوندهای شیمیایی در کتاب شیمی سال دوم آمده است، عکسبرداری با اشعهٔ X از بلورهای کلریدپتاسیم، انتقال الکترون‌را از K به Cl ثابت‌می‌کند. به همین‌دلیل بارالکتریکی +1 را برای K و بارالکتریکی —1 را برای کلر در نظر گرفته‌ایم.

چنین تعریفی را برای‌بسیاری از موارد، مانند سوختن گاز ئیدروژن در اکسیژن وپیدایش مولکولهای آب نمی‌توان پذیرفت. زیرا با وجود این که چنین واکنشی را از قدیم نمونهٔ خوبی برای واکنشهای اکسیداسیون و احیا شناخته‌ایم، به خوبی می‌دانیم که انتقال الکترونی کامل میان اتمهای این دو عنصر صورت نگرفته است. نمایش نقطه‌ای مولکول آب که به صورت $\mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H}$ نوشته می‌شود، نشان می‌دهد که الکترونها بین ئیدروژن و اکسیژن مشترک هستند. بدیهی است که نزدیک شدن‌جفت‌الکترونهای مشترک به‌اکسیژن‌و دورشدن نسبی آنها از ئیدروژن درمولکول قطبی آب را نمی‌توان انتقال کامل الکترون دانست. در مبحث بعدی با واکنشهای پیچیده‌تری از اکسیداسیون و احیا آشنا خواهیدشد که در آنها مواد اکسیدکننده‌ای مانند پرمنگنات پتاسیم یا اسیدنیتریک با مواد احیاکننده‌در واکنش شرکت می‌کنند و چند جزء گوناگون پدیدمی‌آورند. باوجود قطعی بودن فرآیند انتقال الکترون در این واکنشها (عبورجریان‌الکتریسیته‌به وسیلهٔ ولت‌سنج قابل تشخیص است)، در بسیاری از موارد نمی‌توان به دقت رد الکترونهای جابه جا شده را تعقیب کرد.

حال تکلیف چیست؟ هنگام برخورد با چنین تضادهایی چه باید کرد؟آیا تعریف قبلی را به‌طور کلی کنار بگذاریم وهمه چیز را تغییر دهیم؟ یااین‌که درجستجوی راه حلی باشیم که به موجب آن هم از امتیازات تعریف قبلی برخوردار باشیم و هم طرح جدیدی برای‌بررسی‌این مواد و حل مسائل مربوط به آنها در نظر بگیریم؟ در اینجا فرصتی پیش‌می‌آید که با انعطاف‌ـ پذیری و واقع‌بینی دانشمندان آشنا شوید. برای احتراز از نارسایی مربوط به تعریف "انتقال الکترون" دانشمندان روی طرح خاصی به نام قرارداد "عددهای اکسیداسیون" توافق کردند. در آینده خواهیم دید که با استفاده از عددهای اکسیداسیون، واکنشهای اکسیداسیون واحیا و موازنهٔ معادلهٔ‌آنها را آسانتر بررسی می‌کنیم.

طبق این طرح، عدد اکسیداسیون یک عنصر دریک ترکیب، بار الکتریکی مثبت یا منفی است که می‌توان برای اتمهای آن عنصر در نظر گرفت، به شرط‌آن که همه پیوندهای موجود در آن ترکیب را یونی فرض کنیم.

برای تصمیم گرفتن روی با رالکتریکی یک اتم (مثبت‌یا منفی)، از مقیاس الکترونگاتیوی استفاده می‌کنیم. ازمیان اتمهای دو عنصر ترکیب شده آن یکی را که الکترونگاتیوتر است و در

نتیجه‌الکترونهای‌مشترک‌را به‌خود نزدیکترمی‌سازد، منفی و اتم دیگر را مثبت در نظر می‌گیریم. برای مثال در مورد HF عدد اکسیداسیون F که الکترونگاتیوتر است ¯۱ و عدداکسیداسیون ئیدروژن را +۱ در نظر می‌گیریم. در مولکول آب نیز عدد اکسیداسیون، برای اکسیژن ¯۲ و برای ئیدروژن +۱ است.

بدیهی است‌که هرگاه‌دو اتم شرکت‌کننده در پیوند یکسان باشند (مانند F_2 یا H_2) تفاوتی میان الکترونگاتیوی‌آنهاوجودندارند وچون‌انحرافی در موقعیت الکترونهای‌مشترک پیش‌نمی‌آید عدد اکسیداسیون هریک از آنها را صفر می‌گیریم.

به طورکلی می‌توان طرح قراردادی پایین را درموردعددهای اکسیداسیون عناصر مختلف می‌توان در جدول زیر خلاصه کرد :

طرح قراردادی	مثالها	موارد استثنایی
۱ــ عدد اکسیداسیون هر عنصر به حالت آزاد صفر است .	Mg, O_2, H_2	در پر اکسید که دارای پیوند $O-O$ هستند (مانند H_2O_2 , Na_2O_2)
۲ــ عدد اکسیداسیون اکسیژن در ترکیبها ¯۲ است .	SO_2, H_2O, MgO	عدد اکسیداسیون اکسیژن ¯۱ است .
۳ــ عدد اکسیداسیون ئیدروژن ⁺۱ است .	CH_4, HCl	در ترکیب F_2O نیز چون فلوئور الکترونگاتیوتر از اکسیژن است ، عدد اکسیداسیون اکسیژن ⁺۲ در نظر گرفته می‌شود .
۴ــ عدد اکسیداسیون فلزها مثبت است . زیرا هرگاه فرصت تشکیل پیوند یونی پیدا کنند یون مثبت به‌وجود می‌آورند .	$Fe_2O_3, NaCl$	در ئیدریدهای فلزی مانند NaH عدد اکسیداسیون ئیدروژن ¯۱ است .
۵ــ حاصل جمع جبری عددهای اکسیداسیون عناصر در یک مولکول برابر صفر است .	H_2O $2(1^+)+1(2^-)=0$	
۶ــ در یک یون ، حاصل جمع جبری عددهای اکسیداسیون اتمهای موجودبرابربارالکتریکی آن یون است.	NO_3^- $(5^+)+3(2^-)=1^-$	

شکل زیر نشان می‌دهد که حاصل جمع جبری عددهای اکسیداسیون در یک ترکیب برابر صفر است.

مثالهایی برای محاسبهٔ عددهای اکسیداسیون یک‌عنصر در ترکیبهای آن:

۱ــ عدداکسیداسیون گوگرد را در اسید سولفورو و اسیدسولفوریک محاسبه کنید.

H_2SO_3	۲(۱+)+x+۳(۲−) = ۰	x = ۴+
H_2SO_4	۲(۱+)+x+۴(۲−) = ۰	x = ۶+

۲ــ عدد اکسیداسیون منگنز را در دی اکسید منگنز و پرمنگنات پتاسیم حساب کنید.

MnO_2	x+۲(۲−) = ۰	x = ۴+
$KMnO_4$	(۱+)+x+۴(۲−) = ۰	x = ۷+

۳ــ عدد اکسیداسیون کروم را در کرومات پتاسیم ودی‌کرومات پتاسیم به دست‌آورید.

K_2CrO_4	۲(۱+)+x+۴(۲−) = ۰	x = ۶+
$K_2Cr_2O_7$	۲(۱+)+۲x+۷(۲−) = ۰	x = ۶+

۴ــ عدداکسیداسیون نیتروژن‌را دریونهای‌امونیم(NH_4^+) ونیترات(NO_3^-) حساب‌کنید.

NH_4^+	x+۴(۱+) = ۱+	x = ۳−
NO_3^-	x+۳(۲−) = ۱−	x = ۵+

۵ ــ عدداکسیداسیون آهن را در اکسیدهای آهن محاسبه کنید.

FeO	x+(۲−) = ۰	x = ۲+
Fe_2O_3	۲x+۳(۲−) = ۰	x = ۳+
Fe_3O_4	۳x+۴(۲−) = ۰	x = ۸/۳ +

به‌طوری که ملاحظه می‌شود عدد اکسیداسیون کسری نیز می‌تواند باشد.

تمرین

عدد اکسیداسیون کربن در ترکیبهای گوناگون به‌قرار زیر است. علت را در هر مورد بیان کنید.

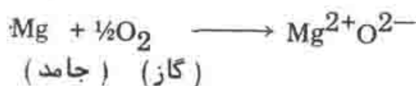
مادهٔ مرکب	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	CO_2
عدداکسیداسیون	۴−	۲−	۰	۲+	۴+	۴+

ظرفیت کربن‌را در هریک از ترکیبهای بالا تعیین کنید .

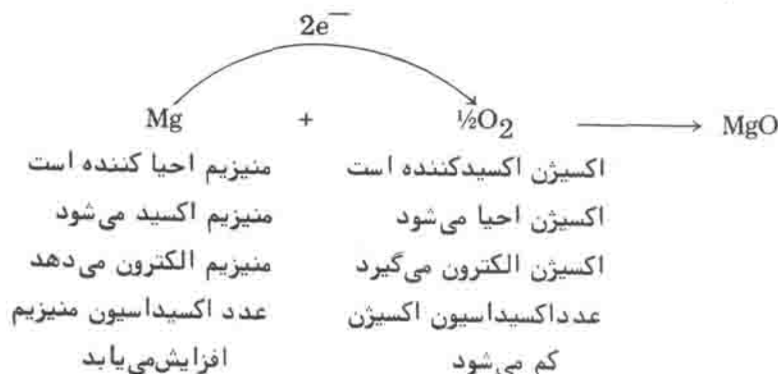
عددهای اکسیداسیون و موازنهٔ معادلهٔ واکنشها

مهمترین موردکاربرد عددهای‌اکسیداسیون درموازنهٔ معادلهٔ واکنشهای شیمیایی ...

معادلهٔ واکنش سوختن منیزیم را درنظر بگیرید:



بجاست که مفاهیم مختلف اکسیداسیون و احیا را در مورد این واکنش در نظر بگیریم.



همان‌طوری که این واکنش نشان می‌دهد، میزان افزایش عدداکسیداسیون منیزیم بامیزان کاهش‌عدد اکسیداسیون اکسیژن برابر می‌باشد، یاهمان طوری که قبلاً" گفتیم تعدادالکترونهای گرفته شده توسط اکسیژن با تعداد الکترونهای از دست داده شده توسط منیزیم مساوی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت‌که‌برای ترکیب با یک اتم گرم منیزیم به یک اتم گرم اکسیژن نیاز داریم. چنان‌که‌دیدید از تعداد الکترونهای مبادله شده در موازنهٔ واکنش می‌توان استفاده کرد. معمولاً" برای موازنهٔ معادلهٔ واکنشها می‌توان از دو روش زیر استفاده کرد.

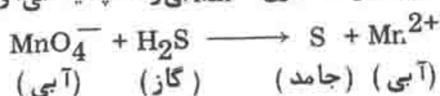
روش اول ــ استفاده از واکنشهای نیمه پیلی برای موازنهٔ معادله‌ها

دراین‌روش، دو نیمه واکنش را به‌طور جداگانه می‌نویسیم تا از جمع‌کردن آنها به معادلهٔ نهایی برسیم. بدیهی است که هرگاه دونیمهٔ واکنش دارای تعداد متفاوتی از الکترون باشند، برای آن که الکترونهای‌مبادله‌شده‌باهم‌مساوی‌شوند، باید هریک از نیمه واکنشها را درضریبهای مناسبی‌ضرب کرد. با این عمل تعدادمساوی الکترون در دو نیمه واکنش فراهم می‌گرددکه‌هنگام

جمع کردن نیمه واکنشهای اکسیداسیون و احیا، از دو طرف معادله حذف می‌شوند.

برای مثال بی‌رنگ شدن محلول اسیدی پرمنگنات پتاسیم به‌وسیلهٔ گاز سولفیدئیدروژن را مورد بررسی قرارمی‌دهیم:

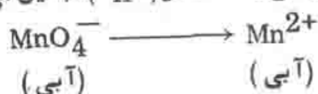
۱ـ مواد اولیه ومحصولات واکنش را مشخص می‌کنیم. در این واکنش یون پرمنگنات بنفش رنگ با گاز H_2S ترکیب می‌شودو گوگرد کولوئیدی همراه با یون Mn^{2+} بی‌رنگ پدید می‌آورد.



۲ـ می‌توان واکنشهای نیمه پیلی را به ترتیب زیر مشخص کرد:

الف ـ نیمه پیل مربوط به یون پرمنگنات.

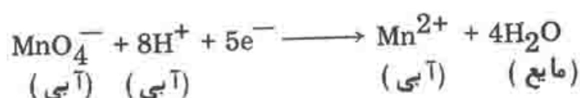
عملاً می‌دانیم که یون بنفش رنگ پرمنگنات به یون بی‌رنگ منگنز(II)تبدیل می‌گردد.



در این تغییر می‌توان گفت که ۴ اتم اکسیژن موجود در MnO_4^- به وسیلهٔ ۸ یون H^+ (موجوددر محلول اسیدی) به چهار مولکول آب تبدیل می‌شود.



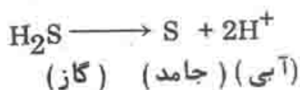
حال برای موازنهٔ بارهای‌الکتریکی ، ناگزیر از اضافهٔ ۵الکترون (۵بارمنفی) به سمت‌چپ هستیم .



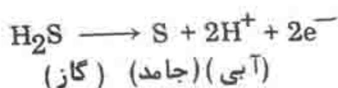
این نیمه واکنش در حقیقت نیمهٔ واکنش احیا شدن یون پرمنگنات به شمار می‌رود.

ب ـ نیمه پیل مربوط به H_2S

در عمل می‌بینیم که از وارد کردن گاز H_2S، محلول کولوئیدی گوگرد پدید می‌آید.



در اینجا نیز برای موازنهٔ بارهای الکتریکی ناگزیر از اضافه کردن ۲ الکترون به سمت راست هستیم.



این نیمه واکنش نیز نیمه واکنش اکسیدشدن H_2S به حساب می‌آید.

۳ـ برای مساوی شدن تعداد الکترونها، نیمه واکنش اول را در ۲ و نیمه‌واکنش دوم را در ۵ ضرب می‌کنیم.

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
(آبی) (آبی) (آبی) (مایع)

$$5H_2S \longrightarrow 10e^- + 10H^+ + 5S$$
(گاز) (آبی) (جامد)

۴ـ دو نیمه واکنش را با هم جمع می‌کنیم تا معادلهٔ کامل واکنش پیدا شود:

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$ [1]
(آبی) (گاز) (آبی) (آبی) (جامد) (مایع)

روش دوم ـ استفادهٔ مستقیم از عدد اکسیداسیون

استفاده از نیمه واکنشها برای موازنهٔ معادله، تا اندازه‌ای طولانی و وقت‌گیر است. برای آسانی موازنهٔ معادلهٔ واکنشهای اکسیداسیون واحیا می‌توان از تغییرات عددهای‌اکسیداسیون استفاده کرد. برای این منظور نیز از همان مثال قبلی استفاده می‌کنیم‌و به نتیجهٔ یکسان می‌رسیم.

۱ـ مواد اولیه و محصولات عمل را می‌نویسیم وعددهای اکسیداسیون عنصرهای اکسید شده و احیا شده را مشخص می‌کنیم.

$$\underset{7+}{\underset{\downarrow}{MnO_4^-}}\,(\text{آبی}) + \underset{2-}{\underset{\downarrow}{H_2S}}\,(\text{گاز}) \longrightarrow \underset{0}{\underset{\downarrow}{S}}\,(\text{جامد}) + \underset{2+}{\underset{\downarrow}{Mn^{2+}}}\,(\text{آبی})$$

۲ـ تغییرات عددهای اکسیداسیون را محاسبه می‌کنیم.

$$MnO_4^-\,(\text{آبی}) + H_2S\,(\text{گاز}) \longrightarrow S\,(\text{جامد}) + Mn^{2+}\,(\text{آبی})$$

$H_2S \downarrow$ ۲ـ ، $S \downarrow$ ۰ : افزایش ۲ = (۲ـ) ـ ۰

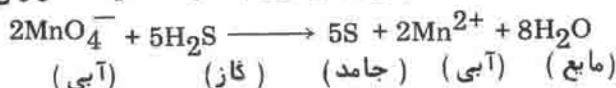
$MnO_4^- \downarrow$ ۷+ ، $Mn^{2+} \downarrow$ ۲+ : کاهش ۵ = ۲ ـ ۷

۳ـ برای یکسان شدن کاهش عدداکسیداسیون منگنز با افزایش عدداکسیداسیون گوگرد باید واکنش‌بین ۵ اتم گوگرد و ۲ اتم‌منگنز برقرارگردد. به‌عبارت دیگر کاهش عدداکسیداسیون منگنز را ضریب گوگرد و افزایش عدداکسیداسیون گوگرد را ضریب منگنز قرار می‌دهیم.

$$2MnO_4^- + 5H_2S \longrightarrow 5S + 2Mn^{2+}$$
(آبی) (گاز) (جامد) (آبی)

۱ـ باید توجه داشت که چنانچه بخواهیم از این واکنش‌اکسیداسیون و احیا برای تشکیل پیل استفاده کنیم ، باید در یک نیمه پیل محلول اسیدی پرمنگنات پتاسیم و در نیمه پیل دیگر گاز H_2S را در آب وارد کنیم و از الکترودهای پلاتینی یا زغالی استفاده نماییم . نیروی محرکه چنین پیلی در حدود ۱/۳۸ ولت خواهد بود

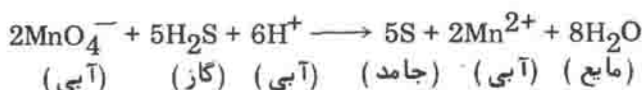
۴ــ پس از موازنه‌کردن اتمهایی‌که مستقیما" در واکنش‌اکسیداسیون و احیاشرکت کرده‌اند، اتمهای اکسیژن را موازنه می‌کنیم (طبق قانون بقای ماده باید تعداد اکسیژن در طرفین معادله باهم مساوی باشند). چون در سمت چپ ۸ اتم اکسیژن موجود است، در سمت راست نیز باید همان تعداد اتم‌اکسیژن‌وجود داشته‌باشد. بنابراین ۸ مولکول‌آب در سمت راست قرارمی‌دهیم:



$$2MnO_4^- + 5H_2S \longrightarrow 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(آبی) (گاز) (جامد) (آبی) (مایع)

۵ــ حال به موازنهٔ اتمهای ئیدروژن می‌پردازیم. در سمت چپ ۱۰ اتم ئیدروژن و در سمت راست ۱۶ اتم ئیدروژن وجود دارد. چون گفتیم که این واکنش در محیط اسیدی انجام گرفته است، پس به سمت چپ معادله شش یون (H^+) اضافه می‌کنیم و مجددا" آب را موازنه می‌نماییم.



$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \longrightarrow 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(آبی) (گاز) (آبی) (جامد) (آبی) (مایع)

۶ــ اکنون باید معادلهٔ واکنش موازنه شده باشد، ولی برای اطمینان بجاست که بارهای الکتریکی را نیز در طرفین معادله موازنه کنیم:

$$۲\,(۱-) + ۵\,(۰) + ۶\,(۱+) \overset{?}{=} ۵\,(۰) + ۲\,(۲+) + ۸\,(۰)$$

$$(۲-) + (۶+) \overset{?}{=} (۴+)$$

$$۴+ \;=\; ۴+$$

یادآوری ــ اگر در این آزمایش از اسید سولفوریک رقیق برای اسیدی کردن محیط استفاده کرده باشیم، می‌توان معادلهٔ کلی واکنش را به صورت زیر نوشت.



$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

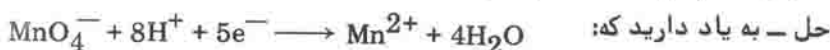
۱۹ـ اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده واحیاکننده

از فصل محلولها و تعادلهای یونی به یاد دارید که اکی والان گرم هرماده را مقداری از آن ماده دانستیم که معادل یک‌گرم ئیدروژن باشد وازاین تعریف برای محاسبهٔ اکی‌والان گرم اسیدها، بازها و نمکها استفاده کردیم.

درمورد مواد اکسیدکننده واحیاکننده اگر بخواهیم‌از تعریف‌فوق استفاده‌کنیم می‌نویسیم ($H^+ + e^- \longrightarrow H^o$) یعنی هریک مول الکترون معادل یک گرم ئیدروژن است. پس می‌توان به‌جای‌یک‌اتم ئیدروژن یک الکترون را ملاک محاسبه قرارداد. در موازنهٔ واکنشهای اکسیداسیون و احیا دیدید که برای سادگی به جای الکترون مبادله شده از تغییر عدد اکسیداسیون استفاده کردیم، یعنی تغییر عدد اکسیداسیون را همان تعداد الکترون مبادله شده دانستیم. بنابراین برای محاسبهٔ اکی‌والان گرم مواد اکسید کننده واحیا کننده، جرم مولکولی را بر تغییر عدد اکسیداسیون آنها در واکنش انجام یافته تقسیم می‌کنیم.

مثال ۱ــ اکی‌والان گرم پرمنگنات پتاسیم را در واکنشهای اکسیداسیون و احیایی که در محیط اسیدی انجام می‌دهد محاسبه کنید:

حل ــ به یاد دارید که:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

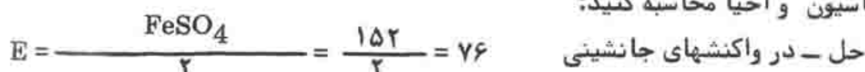
بنابراین

$$E = \frac{KMnO_4}{۵} = \frac{۱۵۸}{۵} = ۳۱/۶ \text{ گرم}$$

یعنی برای تهیهٔ یک لیتر محلول نرمال پرمنگنات پتاسیم باید ۳۱/۶ گرم مادهٔ خالص آن را در آب مقطر حل کرد و حجم محلول را به یک لیتر رسانید.

مثال ۲ــ اکی والان گرم سولفات آهن (II) را در واکنشهای جانشینی و در واکنشهای اکسیداسیون و احیا محاسبه کنید:

حل ــ در واکنشهای جانشینی



$$E = \frac{FeSO_4}{۲} = \frac{۱۵۲}{۲} = ۷۶$$

در واکنشهای اکسیداسیون و احیا :



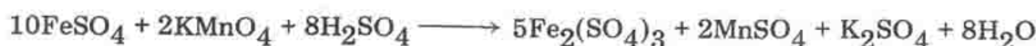
$$(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

در نتیجه

$$E = \frac{FeSO_4}{۱} = \frac{۱۵۲}{۱} = ۱۵۲ \text{ گرم}$$

مثال ۳ــ ۲۵ cc ازیک نمونه محلول سولفات آهن (II) می‌تواند در مجاورت اسید سولفوریک ۱۰ cc محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۵ نرمال را بی‌رنگ کند. نرمالیته و غلظت محلول سولفات‌آهن (II) را محاسبه کنید (معادلهٔ واکنش را بنویسید.)

حل:



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad N_1 \times ۲۵ = ۰/۵ \times ۱۰ \qquad N_1 = ۰/۲ \text{ نرمال}$$

$$C = N.E = ۰/۲ \times \frac{۱۵۲}{۱} = ۳۰/۴ \text{ گرم در لیتر}$$

مثال ۴ ــ ۲/۲۴ گرم آهن خالص را در اسیدسولفوریک رقیق حل می‌کنیم و حجم محلول را به ۱۰۰ cc می‌رسانیم:

الف ــ غلظت محلول را حساب کنید.

ب ــ با استفاده‌ازنرمالیتهٔ محلول تعیین کنید که ۱۰ cc از آن چند cc محلول دسی‌نرمال پرمنگنات پتاسیم را بی‌رنگ می‌کند.

پ ــ اگر محلول را خنثی فرض کنیم، با استفاده از نرمالیتهٔ محلول معین کنید چه حجم محلول سود دسی نرمال لازم است تا تمام یونهای آهن موجود درمحلول‌را به‌صورت $Fe(OH)_2$ رسوب دهد.

حل:



$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

۵۶ گرم آهن ــــ ۱۵۲ گرم

۲/۲۴ ــــ ۶/۰۸=

گرم $FeSO_4$ در ۱۰۰ cc

100^{cc} ۶/۰۸

۱۰۰۰   ۶۰/۸ =   گرم در لیتر

ب ــ چون $FeSO_4$ در این مورد به عنوان احیاکننده عمل می‌کند پس اکی‌والان‌گرم آن ۱۵۲ = $\frac{۱۵۲}{۱}$ گرم است و نرمالیتهٔ آن برابر:

$$N = \frac{C}{E} = \frac{۶۰/۸}{۱۵۲} = ۰/۴ \text{ نرمال}$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad ۰/۴ \times ۱۰ = ۰/۱ \times V_2 \qquad \boxed{V_2 = ۴۰^{cc} \text{ پرمنگنات}}$$

پ ــ



$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

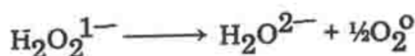
چون $FeSO_4$ در این مورد واکنش‌جانشینی شرکت کرده است، پس اکی‌والان‌گرم آن ۷۶ = $\frac{۱۵۲}{۲}$ گرم می‌شود و نرمالیتهٔ آن برابر:

$$N = \frac{C}{E} = \frac{۶۰/۸}{۷۶} = ۰/۸ \quad \text{نرمال}$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad ۰/۸ \times ۱۰ = ۰/۱ \times V_2 \qquad \boxed{V_2 = ۸۰}$$

تبصره ــ در برخی اندازه‌گیریها که واکنش با آزاد شدن گاز همراه است، از ارزش حجمی نیز استفاده‌می‌کنند. چون اکی‌والان‌گرم رامعادل‌جرم‌مولکولی تقسیم بر تغییر عدداکسیداسیون دانستیم، در مورد این گونه مواد می‌توان اکی‌والان حجمی را برابر حجم گاز آزادشده از یک مول ماده تقسیم بر تغییر درجهٔ اکسیداسیون عنصر درآن دانست.

مثلاً" در مورد پراکسیدئیدروژن، اگر واکنش‌تجزیهٔ آن را به صورت زیر بنویسیم:



$$H_2O_2^{1-} \longrightarrow H_2O^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2^{0}$$

در آن صورت، نیم مول یا ۱۱/۲ لیتر گاز از یک مول دی‌اکسید ئیدروژن به دست‌می‌آید. چون درجهٔ اکسیداسیون اکسیژن دراین واکنش یک درجه تغییر می‌کندو در مولکول پراکسید ئیدروژن ۲ اتم اکسیژن وجود دارد، بنابراین

$$E_V = \frac{۱۱/۲}{۲} = ۵/۶ \quad \text{اکی‌والان حجمی دی‌اکسید ئیدروژن}$$

بنابراین هرگاه ارزش حجمی محلولی از دی اکسید ئیدروژن برابر ۵/۶ باشد، یک لیتر آن توانایی آزاد کردن ۵/۶ لیتر گاز اکسیژن را داشته و چنین محلولی نرمال به شمار می‌رود.

مثال ــ ۱۰^{cc} از یک محلول دی‌اکسید ئیدروژن در مجاورت اسیدسولفوریک، می‌تواند ۲۵^{cc} محلول نرمال‌پرمنگنات پتاسیم را بی‌رنگ کند. معادلهٔ واکنش را بنویسید. همچنین نرمالیته و ارزش حجمی دی‌اکسیدئیدروژن را حساب کنید.

حل:



$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$N_1V_1 = N_2V_2$ $\qquad N_1 \times ۱۰ = ۱ \times ۲۵ \qquad N_1 = ۲/۵$ نرمال

$$N = \frac{C}{E} \quad \text{یا} \quad = \frac{a \text{ (ارزش حجمی به‌جای غلظت)}}{E_V \text{ (اکی‌والان حجمی به‌جای اکی والان‌گرم)}}$$

$$۲/۵ = \frac{a}{۵/۶}$$

ارزش حجمی دی‌اکسیدئیدروژن مصرف شده $\qquad a = ۲/۵ \times ۵/۶ = ۱۴$ حجم

جدول مواد اکسید کننده و احیاکنندهٔ مهم

احیا کننده‌ها

مادهٔ احیا کننده	نمونه	حالت اکسید شده	شرایط عمل
S^{2-}	H_2S	S	
S^{2-}		SO_2	سوختن در حالت گازی
S^2	سولفیدها	SO_4^{2-}	درمقابل اکسید کنندهٔ قوی
S		SO_2	
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	SO_4^{2-}	
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	$S_4O_6^{2-}$	
NO_2^{-}*	KNO_2	NO_3^{-}	
Fe^{2+}	$FeSO_4$	Fe^{3+}	
H*	H_2	H^+	
فلز (Me)	Zn	Me^{n+}	
$½Cl_2$*		ClO_3^{-}	در محلول گرم و غلیظ قلیا
$½Cl_2$*		ClO^{-}	در محلول سرد قلیا
Sn^{2+}	$SnCl_2$	Sn^{4+}	

اکسید کننده‌ها

مادهٔ اکسید کننده	نمونه	حالت احیا شده	شرایط عمل
MnO_4^{-}	$KMnO_4$	Mn^{2+}	در محیط اسیدی
MnO_4^{-}	$KMnO_4$	MnO_2	محلول قلیایی ضعف یا خنثی
MnO_4^{-}	$KMnO_4$	MnO_4^{2-}	محلول قلیایی قوی
$Cr_2O_7^{2-}$	$K_2Cr_2O_7$	$2Cr^{3+}$	
NO_3^{-}	HNO_3	NO_2	اسید غلیظ
NO_3^{-}	HNO_3	NO	اسید رقیق
NO_2^{-}*	HNO_2	NO	
O_2		$2O^{2-}$	
O_3		$O_2 + O^{2-}$	
SO_4^{2-}	H_2SO_4	SO_2	اسیدگرم‌وغلیظ
H^+*	اسید	$½H_2$	
$½Cl_2$*		Cl^-	
ClO^-	NaClO	Cl^-	
ClO^-	NaClO	$½Cl_2$	اگرCl به‌عنوان احیا کننده به‌کار رود

* موادی که هم می‌توانند اکسید کننده و هم احیا کننده باشند.

۲۰- زنگ زدن

یک ماشین در صورتی‌که کاملا" از آن‌مراقبت‌نشود، به‌تدریج لکه‌هایی از زنگ پیدامی‌کند. ظروف نقره‌ای را هرگاه زود به زود جلا ندهیم و تمیز نکنیم تیره رنگ می‌شوند. وسایل مسی و مجسمه‌های برنزی به مرور زمان لایه‌ای سبز رنگ به خودمی‌گیرند. ابزار آهنی نیز در هوای مرطوب به سرعت‌زنگ می‌زنند. این نوع واکنشها که میان فلزها و اتمسفر یا محیط پیرامون آنها صورت می‌گیرد به طور کلی زنگ زدن (Corrosion) نام دارد.

امروزه ضررهای مادی مربوط به زنگ زدن فلزها و هزینه‌های مربوط به پیشگیری از آنها، رقم بزرگی از مجموع مخارج جوامع پیشرفته و صنعتی را تشکیل می‌دهد.

هرگاه قشر زمین رادریک نقطهٔ مناسب حفر کنیم، ممکن است احتمالا" به تکه فلز طلا یا نقره دست یابیم ولی هرگز نمی‌توان ازاین راه فلزهایی چون آلومینیم، کروم، آهن‌و سدیم را پیداکرد. می‌دانیداین‌فلزها و اغلب‌فلزهای دیگر در طبیعت به صورت ترکیب‌وجود دارند. آنها معمولا" با عناصری چون اکسیژن وگوگرد ترکیب‌شده و ترکیبهای حاصل که به صورت سنگ‌معدن وجود دارد پایدارتر از فلزهای مربوط می‌باشد. همچنین می‌دانید که برای استفاده ازاین‌فلزها باید آنها را از سنگ معدن استخراج کرد. برای مثال باید آنها را با زغال احیا کردو یا با جریان‌الکتریسیته تجزیه نمود. فلز حاصل که ممکن‌است‌به‌صورت بدنهٔ ماشین، کشتی‌و یالوله‌های فلزی درآید، همواره‌میل‌دارد که "به یکی از ترکیبهای پایدار فلزی برگردد"، به زبان‌دیگرمیل دارد که "زنگ" بزند.

لایه های اکسید

معمولترین نوع زنگ زدن، اکسیداسیون مستقیم فلز به وسیلهٔ اکسیژن هواست. چنین واکنشی معمولا" به پیدایش لایهٔ نازکی از اکسیدفلز منجر می‌گردد. در شرایط معمولی، تقریبا" کلیهٔ فلزها به جز نقره، طلا و پلاتین به‌وسیلهٔ لایهٔ اکسیدپوشیده می‌شوند. چون ضخامت‌این لایه در موردفلزهایی از قبیل آلومینیم، نیکل و روی بسیار ناچیز است و از ۱۰ انگستروم تجاوز نمی‌کند، ازاین رو تقریبا" نامرئی‌است. باوجود این، چنین لایهٔ نازکی توانایی مخالفت با زنگ زدن فلز را داشته و نقش محافظ را در آن بازی می‌کند.

لایهٔ اکسید، درمورد فلزهای‌دیگری از قبیل منیزیم، سدیم، کلسیم، ترک برمی‌دارد و در نتیجه فلز مجددا" در مقابل هوا قرار می‌گیرد و زنگ‌زدن ادامه پیدامی‌کند.

هرگاه فلزآهن را با کروم و فلز مس را با آلومینیم به صورت آلیاژ درآورند، پایداری این دو فلز در مقابل اکسیداسیون مستقیم زیاد می‌شود زیرا کروم و آلومینیم جزء فلزهایی هستند که لایهٔ اکسید پایدار به‌وجود می‌آورند.

درحقیقت فرآیند زنگ‌زدن یک فلز منحصر به اکسید شدن مستقیم آن نمی‌شود. فراهم بودن عواملی چون ناخالصیها و رطوبت به شدت برمیزان‌زنگ زدن می‌افزاید. می‌دانید که یک

ماشین که در گاراژ سربسته نگاهداری می‌شود خیلی دیرتر از ماشینی که زیر باران قرارمی‌گیرد ، زنگ می‌زند.

زنگ زدن الکتروشیمیایی

پرآسیب‌ترین نوع زنگ زدن، از راه حملهٔ الکتروشیمیایی به فلز پیش می‌آید. می‌دانید که یک پیل الکتریکی از فرو بردن دوفلز (که اغلب متفاوت هستند) در یک محلول الکترولیت به وجود می‌آید، ربط دادن دو فلز به‌وسیلهٔ یک‌جسم رسانا مانند سیم فلزی باعث عبورجریان الکتریسیته‌از یک الکترود به الکترود دیگر می‌شود. جسم آندی با از دست دادن الکترون به تدریج به صورت یون در می‌آید (اکسیداسیون درآند) و وارد محلول می‌شود. از طرف دیگر، برخی‌یونهای موجود دراطراف کاتد، از آن‌الکترون‌می‌گیرند و به اتمهای عنصر تبدیل‌می‌گردند (احیا در کاتد). با توجه‌به‌مجموع این‌واکنشها، نتیجه می‌گیرید که آند پیل الکتریکی به تدریج خورده می‌شود. نظیر این فرآیندها در زنگ زدن الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد.

با وجود این که پیلهای الکتریکی مشخصی به مفهوم پیلهای معمولی درسطح فلز تشکیل نمی‌گردد، شواهد نشان می‌دهد که چنین پیلهایی درآنجا پدید می‌آید. آب موجود در هوا ، رودخانه و دریا نقش الکترولیت را دراین‌پیلها ایفا می‌نماید. دوفلزی‌که درچنین‌الکترولیتی در تماس باشند، دو الکترود پیل را به وجود می‌آورند. برای تشخیص این نکته که کدام‌یک از دو فلز کاتد وکدام‌یک آند را تشکیل‌می‌دهند، ازسری الکتروشیمیایی عناصر استفاده می‌کنیم. برای مثال این رسم را یادآور می‌شویم که‌در منازل لولهٔ‌آب رسانی کولر را که معمولاً مسی‌است، به لولهٔ‌آب که معمولاً از جنس‌آهن است، وصل‌می‌کنند. می‌دانیدکه در سری الکتروشیمیایی عناصر، مس پایین‌تر از آهن‌قراردارد. بنابراین در این‌مورد، لولهٔ‌آهنی آب نقش آند و لولهٔ مسی نقش کاتد را ایفامی‌کنند و هر گاه لولهٔ آهن در مقابل زنگ زدن حفاظت نشده باشد، به شدت زنگ می‌زند. چرا؟

تحقیق تجربی در بارهٔ زنگ زدن آهن

آزمایش ۱ ــ ابزار و مواد مورد نیاز: لولهٔ آزمایش با در لاستیکی، جا لوله، گیرهٔ لوله، چراغ گاز، وازلین یا روغن زیتون، ۸ عدد میخ آهنی تمیز به طول تقریبی ۳ سانتیمتر، کلرید کلسیم (مادهٔ نمگیر)، نوار منیزیم، سیم نازک مسی، نوار قلع.

الف ــ ۲ میخ را در اولین لولهٔ آزمایش بیندازید. آن قدرآب مقطر اضافه کنید تا نیمی از میخها را دربرگیرد. در اینجا میخها در مجاورت آب وهوا هستند و به عنوان "شاهد" برای مقایسه با میخهای‌لوله‌های‌دیگر به کار خواهند رفت. دهانهٔ لوله را با یک تکه پنبه ببندید تاا‌ز ورود گرد و غبار جلوگیری شود.

ب ــ چند تکه کلرید کلسیم را در لولهٔ دوم بیندازید و اندکی پنبه روی آن قراردهید.

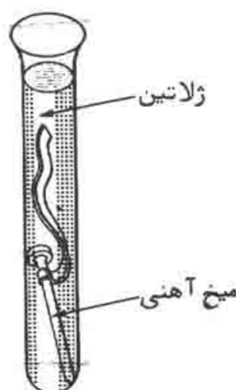
دو میخ در آن وارد کنید و دهانهٔ لوله را محکم ببندید. این میخها در مجاورت هوا هستند ولی از آب و رطوبت دور می‌باشند.

پ ـ مقداری آب مقطر را در لولهٔ سوم برای چند دقیقه بجوشانید تا هوای حل شده در آن خارج شود. دو میخ در این لوله بیندازید تا کاملا" زیرآب قرار گیرد. اندکی وازلین (یا روغن زیتون) بیفزایید وازلین لایه‌ای بر آب پدید می‌آورد که از تماس هوا با میخها جلوگیری می‌کند. دهانهٔ لوله را ببندید در این لوله میخ فقط در مجاورت آب قرار می‌گیرد.

ت ـ در لولهٔ چهارم آب نمک بریزید (مانند آب دریا) و مطابق شرح لولهٔ اول عمل کنید.

ث ـ یک تکه نوارمنیزیم به دور یک میخ بپیچید و در لولهٔ پنجم قراردهید و روی آن آب معمولی بریزید.

ج ـ در لولهٔ ششم یک میخ آهنی که مطابق شکل زیـر ، به دور آن یک نوار یا سیم مسی پیچیده شده است قراردهید و روی آن آب بریزید.



چ ـ در لولهٔ هفتم یک میخ آهنی که به دور آن یک نوار قلع پیچیده شده است قراردهید و روی آن آب بریزید.

هفت لولهٔ آزمایش را در جا لوله قراردهید و به مدت چند روز نگاه دارید. با استفاده از این آزمایشها چه نتیجه‌می‌گیرید؟ چه شرایطی باعث زنگ زدن آهن می‌شود؟ چه عوامل دیگری از زنگ‌زدن آهن جلوگیری می‌کند؟

آزمایش ۲ ـ ابزار و مواد مورد نیاز: جعبهٔ پلاستیکی (مانند جعبه‌های خالی سوهان یا گز)، بوتهٔ چینی، یک تکه یونولیت، میخ آهنی، نوار منیزیم، تیغهٔ نازک مس (یا سیم مسی نسبتا" ضخیم)، تیغهٔ روی، تیغهٔ قلع، سولفیت سدیم و اسید کلریدریک.

تیغه‌های فلزی مختلف را در داخل یونولیت فرو کنیدو آن را درون جعبه قراردهید. کمی سولفیت سدیم در بوتهٔ چینی بریزید و آن را در جعبه بگذارید. در حدود ۲ سانتیمتر مکعب اسید رقیق در بوته بریزید و فورا" در جعبه را ببندید و با نوارچسب بچسبانیدتا گاز SO_2 در

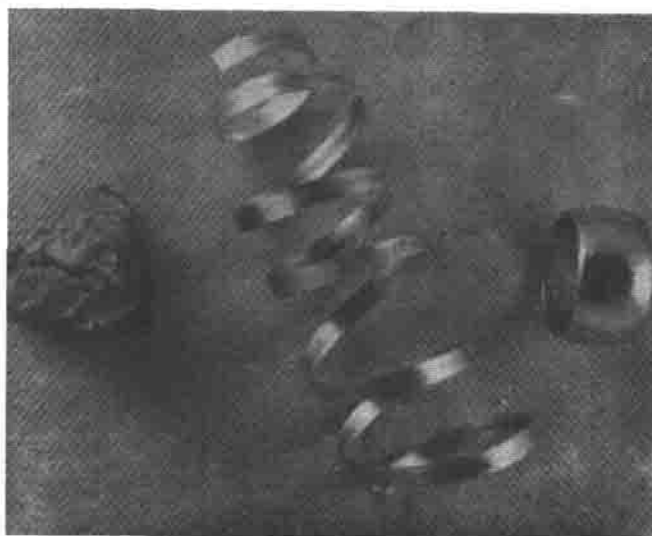


هوا پراکنده نشود. دستگاه را بگذارید مدت چند روز بماند و بعد در جعبه را باز کنید تا تأثیر هوای شهرهای‌صنعتی‌را که آلوده‌به گاز SO_2 است بر زنگ زدن مشاهده کنید. شکل فوق خوردگی نرده‌های آهنی را دریک شهر صنعتی نشان می‌دهد.

تمرین

۱ــ معادلهٔ واکنش اسید کلریدریک را با سولفیت سدیم بنویسید.
۲ــ علت پیدایش گاز دی‌اکسید گوگرد در هوای مناطق صنعتی چیست؟

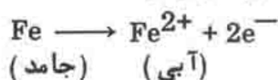
فلزهای گوناگون باسرعتهای‌متفاوت زنگ می‌زنند. شکل زیــر سه فلز را نشان می‌دهد. یک تکه فلز سدیم درهوا به سرعت خورده می‌شود، نوار منیزیم کمی دیرتر زنگ می‌زند، حلقهٔ طلا کاملا" درخشان باقی می‌ماند.



چگونگی زنگ زدن آهن

ازآنجا که آهن مهمترین فلز صنعتی بوده و بیش از سایر فلزها مورد استعمال دارد ازاین‌رو بیشتر بحث خود را به زنگ‌زدن آهن اختصاص می‌دهیم. دیدیم که آهن در محیط مرطوب و اکسیژن‌دار زنگ می‌زند. زنگ تولید شده اکسید فریک آبدار است که فرمول آن را معمولاً به صورت $2Fe_2O_3 . 3H_2O$ می‌نویسند. چون مقدار آب در همهٔ موارد یکسان نیست اغلب آن را به صورت $Fe_2O_3 . xH_2O$ نشان می‌دهند.

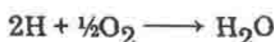
چنان که دیده شد، محیط اسیدی (مثلاً هوای دارای SO_2) و مجاورت با فلزی که تمایل کمتری برای از دست‌دادن الکترون دارد، به زنگ زدن کمک می‌کند. برای تفسیر این واقعیتها می‌توان واکنشهای انجام یافته هنگام زنگ زدن آهن را به صورت زیر نوشت:



$$\underset{(\text{جامد})}{Fe} \longrightarrow \underset{(\text{آبی})}{Fe^{2+}} + 2e^-$$



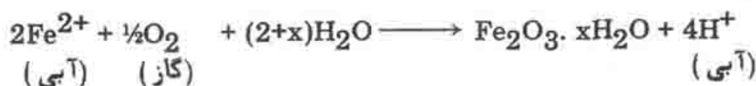
$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H$$



$$2H + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

در ابتدا ممکن است پیش بینی شود که اتمهای H ، پس از آزاد شدن، بایکدیگر ترکیب می‌شوند ومولکولهای‌گاز H_2 را به‌وجود می‌آورند. تحقیق تجربی پیدایش گاز ئیدروژن را هنگام زنگ زدن به طور قاطع تأیید نمی‌کند.

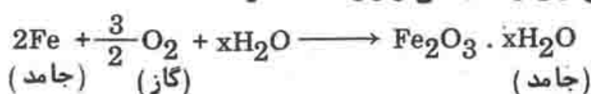
در حقیقت‌واکنش به‌این مرحله‌ختم نمی‌شود ویونهای آهن (II) تولیدشده بااکسیژن و آب ترکیب می‌شود.



$$\underset{(\text{آبی})}{2Fe^{2+}} + \underset{(\text{گاز})}{\tfrac{1}{2}O_2} + (2+x)H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 . xH_2O + \underset{(\text{آبی})}{4H^+}$$

واکنش اخیر یون H^+ پدید می‌آورد که خود به زنگ زدن کمک می‌کند.

از جمع‌واکنشهای بالا می‌توان واکنش کلی زیر را نتیجه گرفت.



$$\underset{(\text{جامد})}{2Fe} + \underset{(\text{گاز})}{\frac{3}{2}O_2} + xH_2O \longrightarrow \underset{(\text{جامد})}{Fe_2O_3 . xH_2O}$$

پرسش ــ با توجه به واکنشهای بالا

اولاً ــ توضیح دهید چرا قرارگرفتن‌مس و آهن در کنار یکدیگر باعث افزایش سرعت‌زنگ زدن آهن می‌شود؟

ثانیاً ــ آیا زنگ زدن آهن بدون اکسیژن امکان‌پذیر است؟

حفاظت آهن از زنگ‌زدن

چون کاربرد آهن در صنعت و زندگی بسیار زیاد است، زنگ زدن آن خسارتهای فراوانی به بار می‌آورد. برای جلوگیری از زنگ زدن آهن تدابیر متعددی به کارمی‌رود که از جملهٔ آنها

روشهای زیر است:

۱ــ ساده‌ترین‌راه جلوگیری از زنگ زدن آهن، دور کردن آن از اکسیژن و آب است. برای این منظور ممکن است سطح آهن را رنگ کرد (مانند رنگ کردن درو پنجره و بدنهٔ اتومبیل یا رنگ کردن تیر آهن با مادهٔ قرمز رنگ معروف به سرنج (Pb_3O_4).

۲ــ سطح آهن را بایک مادهٔ محافظ نفتی می‌پوشانند. مثلاً" سطح لوله‌های نفت را که از زیردریا عبور می‌کند قیراندود می‌کنند و یا زیر اتومبیل را قیر پاشی می‌نمایند. همچنین ابزار و دستگاههای‌آهنی راکه باکشتی به‌نقاط دور دست حمل‌می‌کنند، با مواد روغنی و نفتی از جمله گریس چرب می‌کنند.

۳ــ روش دیگر حفاظت آهن، پوشاندن سطح آن به وسیلهٔ یک فلزمناسب دیگر است. فلز مورد نظر طوری انتخاب می‌شود که اکسیدآن لایهٔ محافظی به وجود آوردو در نتیجه از زنگ زدن جلوگیری نماید چنین فلزی ممکن است کروم و نیکل باشد که با روش الکترولیز آنها را بر سطح آهن ته نشین می‌کنند (آبکاری آهن با کروم و نیکل).

همچنین‌قلع و روی که برای‌پوشاندن سطح آهن، باید آنها را ذوب کرد و آهن را در آنها فرو برد. (تهیهٔ حلبی و آهن سفید).

آهنی که سطح آن از قلع پوشیده شده باشد، حلبی و آهنی که سطح آن از روی پوشیده شده است، آهن سفید یا آهن گالوانیزه (Galvanized Iron) نامیده می‌شود.





گالوانیزه کردن آهن با روی

حال ببینیم اگر به‌علت عوامل مختلف، خراشی در سطح آهنِ سفید یاحلبی ایجاد شود، کدام یک زودتر زنگ می‌زندو از بین می‌رود؟

گرد آمدن رطوبت و آب طبیعی درمحل خراش پیلی به وجود می‌آورد. مقایسهٔ پتانسیل اکسیداسیون (E^{o}) هریک از نیمه واکنشهای مربوط به سه فلز آهن، روی و قلع برای پیشگویی‌و پاسخ دادن به این‌سوءال کمک می‌کند.



$$\underset{(\text{جامد})}{Fe} \longrightarrow 2e^{-} + \underset{(\text{آبی})}{Fe^{2+}} \qquad E^{\circ} = +۰/۴۴ \text{ ولت}$$



$$\underset{(\text{جامد})}{Zn} \longrightarrow 2e^{-} + \underset{(\text{آبی})}{Zn^{2+}} \qquad E^{\circ} = +۰/۷۶ \text{ ولت}$$



$$\underset{(\text{جامد})}{Sn} \longrightarrow 2e^{-} + \underset{(\text{آبی})}{Sn^{2+}} \qquad E^{\circ} = +۰/۱۴ \text{ ولت}$$

پرسش ۱ــ با مقایسهٔ پتانسیل اکسیداسیون آهن و روی بگویید که در پیل تشکیل شده کدام یک از این دو عنصر قطب منفی و کدام یک قطب مثبت پیل را تشکیل می‌دهند و با توجه به پاسخ خود توضیح دهید که در این مورد آهن زودتر اکسید می‌شود یا روی؟

پرسش ۲ــ در مورد آهن و قلع نیز به پرسش بالا پاسخ دهید.

صحت پاسخهای خود را به وسیلهٔ شکل زیر امتحان کنید و تفسیری برای عبارتهای ذکر شده درآن بیان کنید.



قلع نسبت به آهن مثبت‌تر است.



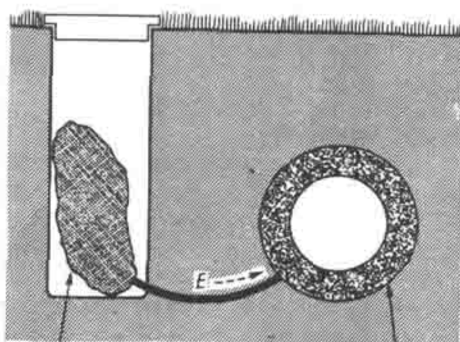
روی نسبت به آهن منفی‌تر است

۴ــ حفاظت کاتدی، در این روش از فلزی که پتانسیل اکسیداسیون نسبتاً بالایی دارد (مانند Zn یا Mg) استفاده می‌کنند. در پیلی که تشکیل می‌شود، این فلز به عنوان قطب منفی یا آند و آهن به عنوان قطب مثبت عمل می‌کند. می‌دانید که در پیلهای الکتروشیمیایی قطب منفی به سرعت خورده می‌شود و تا زمانی که این قطب از بین نرفته است، قطب مثبت سالم می‌ماند.

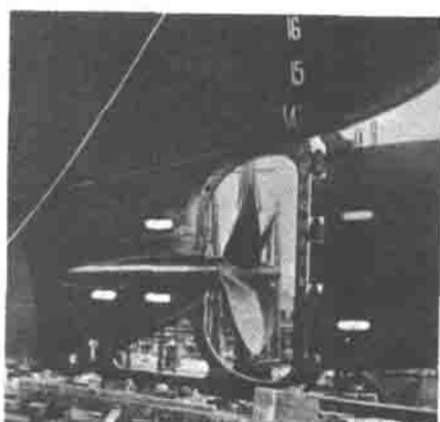
تمرین

با مراجعه به جدول، پتانسیل اکسیداسیون (E°) منیزیم را پیدا کنید و نیروی الکترو-موتوری پیل منیزیم، آهن را محاسبه نمایید.

از این روش برای حفاظت پایهٔ پلها، اسکله‌ها، بدنهٔ کشتی و گاهی لوله‌های نفت که زیر خاک



الف


ب

مدفون می‌شوند، استفاده می‌شود.

شکل بالا (الف) تودهٔ منیزیم را که برای حفاظت لولهٔ آهنی به کار رفته است، نشان می‌دهد.

شکل (ب) نیز حفاظت کاتدی یک کشتی اقیانوس پیما را به‌وسیلهٔ قطعات روی نشان می‌دهد.

تمرین

۱ــ در هریک از موارد زیر با ذکر تعریفهای گوناگون اکسیداسیون واحیا، معین کنید در چه موردی اکسیداسیون و در چه موردی احیا صورت می‌گیرد؟

الف ــ پرمنگنات پتاسیم بنفش رنگ ($KMnO_4$) به منگنات پتاسیم سبز رنگ (K_2MnO_4) تبدیل می‌شود.

ب ــ نیتروژن (N_2) به امونیاک (NH_3) تبدیل می‌شود.

پ ــ امونیاک (NH_3) به اکسیدنیتروژن (NO) تبدیل می‌شود.

ت ــ اسیدپرکلریک ($HClO_4$) به اسیدکلریدریک (HCl) و آب تبدیل می‌شود.

ث ــ اکسیژن (O_2) به اکسید (O^{2-}) تبدیل می‌شود.

ج ــ دی‌کرومات نارنجی رنگ ($Cr_2O_7^{2-}$) به کرومیک سبز کمرنگ (Cr^{3+}) و آب تبدیل می‌شود.

۲ــ در مواد زیر عدد اکسیداسیون عنصری را که زیر آن خط کشیده شده است، معین کنید.

$\underline{N}H_4^+$ $K_2\underline{S}O_4$, $\underline{Pb}SO_4$, $\underline{Pb}$, $\underline{Mn}O_2$, $K\underline{Cl}O_3$, $H\underline{Cl}O$, $\underline{N}O_3^-$, $\underline{Mn}O_4^{2-}$,
$\underline{Cr}_2O_7^{2-}$, $Na\underline{Cl}O_4$, $\underline{Fe}_2(SO_4)_3$, $\underline{Fe}O$, $Na_2\underline{O}_2$, $Na_2\underline{S}_2O_3$, $\underline{Cl}O_3^-$

۳ــ با استفاده از جدول اکسید کننده‌ها و احیاکننده‌های مهم، در هریک از تمرینهای زیر،

معادلهٔ واکنش را بنویسید و باروش استفادهٔ مستقیم از تغییر عدد اکسیداسیون، آن را موازنه کنید.

۱) گاز H_2S در هوا می‌سوزد و SO_2 می‌دهد

۲) اگر گاز H_2S در محلول پر اکسید ئیدروژن (H_2O_2) وارد کنیم، رسوب گوگرد کولوئیدی تشکیل می‌شود.

۳) واکنش اسید سولفوریک گرم و غلیظ با فلز مس که گاز SO_2 می‌دهد.

۴) برای پاک کردن لکهٔ ید از محلول تیوسولفات سدیم $(Na_2S_2O_3)$ استفاده می‌کنند . (در این عمل تتراتیونات سدیم $Na_2S_4O_6$ تولید می‌شود) .

۵) گاز کلر را در محلول گرم و غلیظ سود واردمی‌کنند و کلرات‌سدیم به دست می‌آورند.

۶) گاز کلر را در محلول سرد سود وارد می‌کنند. محلول به دست‌آمده، آب ژاول نامیده می‌شود که شامل NaClO و NaCl است

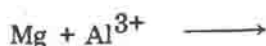
۷) محلول‌سولفات‌آهن (II) در مجاورت اسید سولفوریک، محلول بنفش‌رنگ‌پرمنگنات پتاسیم را بی رنگ می‌کند.

۸) محلول سولفات آهن (II)، درمجاورت اسید سولفوریک، محلول نارنجی رنگ دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) را سبز رنگ می‌کند (به علت تشکیل یون‌کروم III).

۹) اسید نیتریک غلیظ بر مس اثر می‌کند و گاز NO_2 می‌دهد.

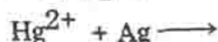
۱۰) اسید نیتریک رقیق بر نقره اثر می‌کند و گاز NO می‌دهد.

۴ـ در تمرینهای زیر از جدول‌پتانسیل اکسیداسیون استفاده کنید. در هرمورد که واکنش انجام‌پذیر است، آن را تکمیل و موازنه کنید:



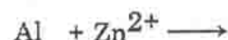
$Mg + Al^{3+} \longrightarrow$

(جامد) (آبی)



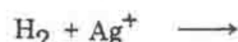
$Hg^{2+} + Ag \longrightarrow$

(آبی) (جامد)



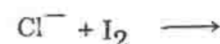
$Al + Zn^{2+} \longrightarrow$

(جامد) (آبی)



$H_2 + Ag^{+} \longrightarrow$

(گاز) (آبی)



$Cl^{-} + I_2 \longrightarrow$

(آبی) (جامد)

۵ـ آیا می‌توان محلول سولفات آهن (III) را در ظرف آلومینیمی نگهداری کرد؟

۶ـ آیا می‌توان محلول کلرید آلومینیم را در ظرف آهن نگهداری کرد؟

۷ـ در تشکیل پیلهای الکتروشیمیایی چرا ناچاریم از پل نمکی استفاده کنیم؟

۸ــ حفاظت کاتدی را توضیح دهید.

۹ــ یک واکنش اکسیداسیون و احیا بنویسید که در آن اکسیژن دخالت نداشته باشد.

۱۰ــ معادلهٔ اثر آب بر ئیدریدسدیم (NaH) را بنویسید و تعیین کنید کدام عنصر اکسید و کدام عنصر احیا می‌شود؟

۱۱ــ برای حفاظت کاتدی قایقهای آلومینیمی چه فلز یا فلزهایی برای وصل کردن به بدنهٔ قایق مناسب است؟

۱۲ــ برای تشخیص قطبهای پیل، یک تکه کاغذ صافی را به محلول نمک طعام و فنل فتالئین آغشته می‌کنند و سیمهایی را که به دو قطب پیل وصل شده است نزدیک هم روی کاغذ صافی قرار می‌دهند. اطراف سیمی که به قطب منفی وصل است، ارغوانی رنگ می‌شود. چگونگی این عمل را توضیح دهید.

۱۳ــ عوامل مهمی که در زنگ زدن فلزها تأثیر دارند نام ببرید.

۱۴ــ در تابلوهای قدیمی از ترکیبهای سرب به عنوان رنگ سفید استفاده شده است، این ترکیبها با H_2S موجود در هوا تولید سولفید سیاه رنگ سرب می‌نمایند. برای از بین بردن رنگ سیاه، پنبه‌ای را به محلول پراکسید ئیدروژن آغشته کرده و بر روی لکه‌های سیاه می‌مالند. سولفید سیاه سرب به سولفات سفید رنگ تبدیل می‌شود. معادلهٔ واکنش اخیر را نوشته و موازنه کنید.

۱۵ــ چرا گاز فلوئور را فقط می‌توان با روش الکترولیز ترکیبهای آن تهیه کرد و نمی‌توان از یک مادهٔ اکسید کننده برای اکسید کردن یون آن استفاده کرد؟

۱۶ــ محلول ۰/۱ مولار پرمنگنات پتاسیم و محلول ۰/۲ مولار سولفات آهن (II) در اختیار داریم. 10^{cc} از محلول سولفات آهن (II) را در یک بشر ریخته و به آن اسید سولفوریک اضافه می‌کنیم. از یک پیپت قطره قطره محلول پرمنگنات پتاسیم فوق بر روی آن می‌ریزیم. با استفاده از نرمالیتهٔ محلولها حساب کنید چه حجم محلول پرمنگنات پتاسیم بی‌رنگ می‌شود؟

۱۷ــ فعالیت عملی، با استفاده از دستگاه الکترولیزی که برای تجزیهٔ الکتریکی محلول سولفات سدیم ساخته‌اید، الکترولیز محلولهای نمک طعام و سولفات مس را در منزل انجام دهید. شرح عملیات خود را گزارش دهید.

فصل ۳

فلزها

۱ - برخی خواص شیمیائی فلزها (باتوجه به‌جدول E°)

علاوه بر خواص فیزیکی فلزات دارای خواص شیمیایی ویژه‌ای هستند . مثلا چنان که گفتیم فلزها آمادگی دارند که الکترون از دست بدهند و به کاتیون تبدیل شوند ، هم‌چنین اکسیدهای غیرفراری تولید می‌کنند که برخی از آنها پس از حل شدن در آب خاصیت قلیایی نشان می‌دهند (مانند CaO و Na_2O) . روی هم رفته مهمترین خواص شیمیایی آنها به قرار زیر است :

بیشتر فلزها (نه همه آنها) دارای پتانسیل اکسیداسیون (E°) بزرگتر از صفر هستند .[1]

می‌دانید که برای تهیه گاز ئیدروژن می‌توان از فلزهائی که دارای E° مثبت هستند ، استفاده کرد . برای آسانی ، فلزها را از این نظر به چهار دسته تقسیم می‌کنیم :

دسته اول ـ فلزات زیر ئیدروژن که دارای E° منفی هستند و با اسیدها و یا آب ئیدروژن تولید نمی‌کنند ، مانند Cu و Ag .

دسته دوم ـ فلزاتی که E° آنها بین صفر و حدود ۰/۴۱ ولت می‌باشد ، این فلزات از نظر تئوری با اسیدها ئیدروژن می‌دهند ، مانند کبالت .

[2]$(E^\circ_{Co/Co^{2+}} = ۰/۲۸V)$

بنابراین از نظر تئوری می‌توان نوشت :



$$Co + 2H^+ \longrightarrow Co^{2+} + H_2$$

دسته سوم ـ فلزاتی که دارای E° تقریبی بین ۰/۴۱ و ۲/۵ ولت هستند . این فلزات هم با اسیدها و هم در حالت گداخته یا بخار آب ئیدروژن تولید می‌کنند ، مانند آهن .

$. (E^\circ_{Fe/Fe^{2+}} = ۰/۴۴ V)$



$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$$



$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

---

۱ ـ به یاد دارید که برای مقایسه میزان تمایل فلزها جهت الکترون‌دهی و تبدیل به یون مثبت محلول از پتانسیل اکسیداسیون استاندارد (E°) استفاده می‌شود به جدول E° صفحه ۷۷ کتاب رجوع شود .

۲ ـ منظور از $E^\circ_{Co/Co^{2+}}$ پتانسیل مربوط به‌نیمه واکنش $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$ می‌باشد .

دسته چهارم ـ فلزاتی که دارای E° بالاتر از ۲/۵ ولت هستند. این فلزات با آب سرد نیز ئیدروژن تولید می‌کنند، مانند سدیم.

$(E^\circ_{Na/Na^+} = ۲/۷۱\ V)$.



$$۲Na + ۲H_۲O \longrightarrow ۲Na^+ + ۲OH^- + H_۲$$

در برخی موارد ئیدروکسید تولید شده در آب کم محلول است و درنتیجه سطح فلز را می‌پوشاند و تا حدودی باعث کندی واکنش می‌شود، (مثلا کلسیم).

به علت شدت زیاده از حد واکنش، ریختن اسید بر روی فلزات دسته اخیر خطرناک است.

پرسش: با مراجعه به جدول پتانسیل استاندارد به پرسشهای زیر پاسخ دهید:

۱ـ آیا فلز روی بر آب سرد اثر می‌کند؟

۲ـ آیا از واکنش منگنز با یک اسید مناسب می‌توان ئیدروژن تهیه کرد؟

۳ـ از نظر تئوری آیا از واکنش نیکل با اسید مناسب ئیدروژن به‌دست می‌آید؟

۴ـ آیا جیوه می‌تواند ضمن واکنش با اسیدها ئیدروژن آزاد کند؟

۵ـ اگر یک تکه آهن را در یک لیوان آب بیاندازیم، ئیدروژن آزاد می‌شود؟

۴ـ بررسی اثر اسیدها بر فلزها[1]

دیدیدکه‌فلزهایی که دارای E° مثبت هستند می‌توانند از اسیدها ئیدروژن آزاد کنند، ولی عملا می‌دانید که همه اسیدها با همه فلزها ئیدروژن نمی‌دهند. اسید کلریدریک معمولا" بر فلزهای بالای ئیدروژن اثر می‌کند و ئیدروژن می‌دهد. مثال آشنای آن، واکنش اسید کلریدریک با فلزهای آلومینیوم، روی و آهن است که در آزمایشگاه برای تهیه گاز ئیدروژن به کار می‌رود.



$$۲Al + ۶HCl \longrightarrow ۲AlCl_۳ + ۳H_۲$$

اسید سولفوریک رقیق نیز بر برخی از فلزهای بالای ئیدروژن اثرمی‌کند و ئیدروژن آزاد می‌کند. مانند:



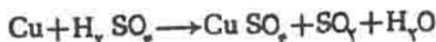
$$Zn + H_۲SO_۴ \longrightarrow Zn\ SO_۴ + H_۲$$

اسیدسولفوریک‌غلیظ درسرما بر بیشتر فلزها اثری ندارد. ولی اگر فلز را در اسید غلیظ بیاندازیم‌وحرارت‌دهیم درنتیجه احیای‌اسید بوسیله فلز، گازدی‌اکسیدگوگرد تولید می‌شود. می‌توان گفت که غیرازطلاوپلاتین، سایرفلزها نیز نظیر این واکنش را با اسیدسولفوریک

---

۱ ـ با انجام دادن آزمایشهای نمایشی در کلاس یا آزمایشگاه می‌توان اثر اسیدها را بر فلزها به صورت بهتری بررسی کرد.

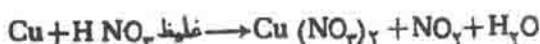
غلیظ و گرم دارند .



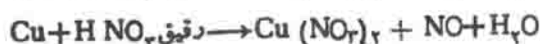
$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$

پرسش : تغییرات عدد اکسیداسیون عناصر را در معادله فوق مشخص کرده و با استفاده از آنها ، معادله را موازنه کنید .

اسید نیتریک معمولاً" با فلزها گاز ئیدروژن آزاد نمی‌کند و به‌جای آن ترکیب‌هایی از نیتروژن با عددهای اکسیداسیون مختلف تولید می‌کند. نوع مواد تولید شده بستگی به غلظت اسید ، نوع فلز و دما دارد .معمولاً"با اسید غلیظ، گاز دی اکسید نیتروژن (NO_2) و با اسید رقیق ، گاز منوکسید نیتروژن (NO) به‌دست می‌آید ، مانند :



$$Cu + HNO_3 \text{ غلیظ} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$



$$Cu + HNO_3 \text{ رقیق} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

تمرین : واکنشهای بالا را با توجه به تغییر عددهای اکسیداسیون موازنه کنید .

باید دانست که اگر یک تکه آهن یا قلع را در اسید نیتریک خیلی غلیظ وارد کنیم در سطح آن تغییراتی روی می‌دهد ، به‌طوری‌که اسیدهای رقیق نیز دیگر به‌آسانی برآن اثرنمی‌کند. چنین پدیده‌ای را اصطلاحا "روئین شدن" فلز می‌نامند .

تمرین : معادله واکنش هر یک از اسیدها و فلزهای زیر را با یکدیگر بنویسید و آنها را موازنه کنید :

روی + اسید کلریدریک

آهن + اسید سولفوریک رقیق

آهن + اسید سولفوریک غلیظ و گرم ← سولفات آهن (II) +

نقره + اسید نیتریک غلیظ

آهن + اسید نیتریک رقیق ← NH_4NO_3 +

نقره + اسید نیتریک رقیق

حال که با برخی از خواص فلزها آشنا شدید ، به بررسی گروهی این عناصر می‌پردازیم .

قسمت اول ـ گروه‌های اول، دوم وسوم

۳ـ گروه اول ـ فلزهای قلیایی

می‌دانید که این خانواده شامل لیتیم ، سدیم ، پتاسیم ، روبیدیم ، سزیم ، فرانسیم است.[۱]

عناصر این خانواده فلزهایی هستند با فعالیت شیمیایی زیاد که به‌شدت برآب اثرکرده گاز ئیدروژن آزاد می‌کنند و محلولی باقی می‌گذارند که به‌شدت خاصیت قلیایی دارد. مانند:



$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2$$

هیچ یک از این فلزها درطبیعت به‌حالت آزاد یافت‌نمی‌شوند . چرا؟ این عنصرها بطور کلی فلزهای نرمی هستند که دارای نقطه ذوب نسبتا" پایین و وزن حجمی کوچک می‌باشند .
اغلب ترکیب‌های آنها در آب محلول است .
برای مثال کلرید ، ئیدروکسید ، نیترات‌وسولفات همه‌فلزهای‌قلیایی درآب حل می‌شود .
جدول زیر برخی مشخصات این عناصر را نشان می‌دهد :

علامت شیمیایی	Li	Na	K	Rb	Cs
عدد اتمی	۳	۱۱	۱۹	۳۷	۵۵
آرایش الکترونی	$[He]2S^1$	$[Ne]3S^1$	$[Ar]4S^1$	$[Kr]5S^1$	$[Xe]6S^1$
نخستین انرژی یونیزاسیون (کیلوکالری بر مول)	۱۲۴	۱۱۸	۱۰۰	۹۶	۹۰
دومین انرژی یونیزاسیون (کیلوکالری بر مول)	۱۷۴۴	۱۰۹۱	۷۳۴	۶۳۴	۵۷۹
شعاع اتمی (A°)	۱/۵۵	۱/۹۰	۲/۳۵	۲/۴۸	۲/۶۷
شعاع یونی M^+ (A°)	۰/۶۰	۰/۹۵	۱/۳۳	۱/۴۸	۱/۶۹
نقطهٔ ذوب ($^\circ C$)	۱۸۰/۵	۹۷/۸	۶۳/۲	۳۹	۲۸/۶
نقطهٔ جوش ($^\circ C$)	۱۳۳۱	۸۹۰	۷۶۶	۷۰۱	۶۸۵
وزن حجمی در حالت جامد (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۰/۵۴	۰/۹۷	۰/۸۶	۱/۵۳	۱/۹۰
پتانسیل اکسیداسیون[۲] (ولت E°_{M/M^+})	۳/۰۴	۲/۷۱	۲/۹۲	۲/۹۹	۲/۹۹

---

۱ ــ یون آمونیم NH_4^+ نیز از لحاظ برخی خواص با فلزهای قلیایی مشابه است ولی هرگز به صورت ذره خنثی تهیه نشده است .

۲ــ می‌دانیدکه منظور از E°_{M/M^+} ، پتانسیل نیمه‌پیلی فلز است که در حقیقت نماینده تمایل اتمهای فلزیM برای از دست دادن الکترون و تبدیل به یون M^+ می‌باشد .

چنان‌که در این جدول مشاهده می‌شود با زیاد شدن عدد اتمی ، انرژی یونیزاسیون کم می‌شود . چرا ؟ هم‌چنین با زیاد شدن عدد اتمی ، شعاع یونی افزایش می‌یابد . چرا ؟ مقایسه شعاع یونی و شعاع اتمی هر یک از عنصرها نشان می‌دهد که این دو تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارند . چرا ؟

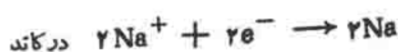
باتوجه به آرایش الکترونی و مقدارانرژیهای یونیزاسیون توضیح‌دهید که چرا این عناصر همیشه میل دارند به‌صورت یون یک ظرفیتی مثبت درآیند .

سدیم

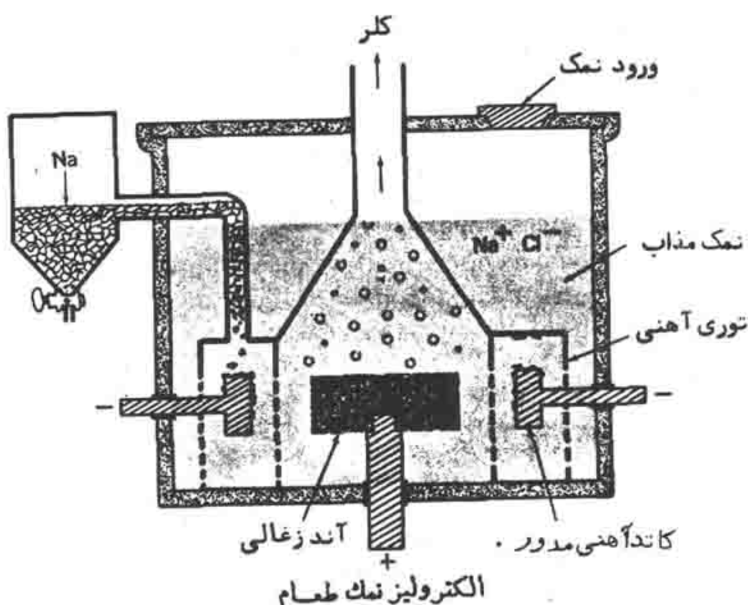
سدیم را اولین‌بار دیوی در سال ۱۸۰۷ از الکترولیز ئیدروکسید سدیم مذاب تهیه کرد . امروزه این فلز را در دستگاهی مطابق شکل از الکترولیز کلرید سدیم مذاب تهیه می‌کنند . واکنش‌های انجام شده به‌صورت زیر است :



درآند $\quad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$



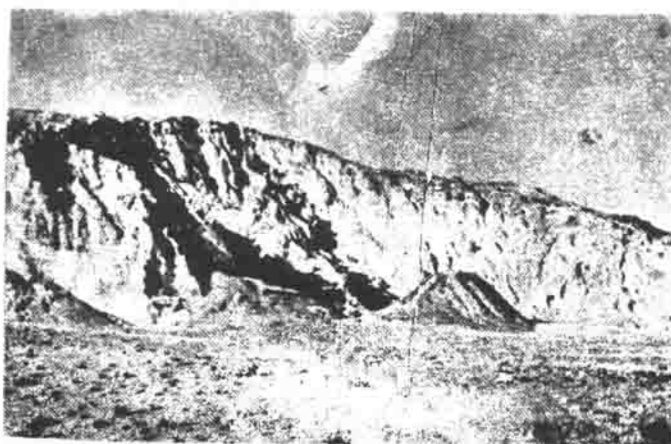
درکاتد $\quad 2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$



الکترولیز نمک طعام

در برنامه سال دوم تا اندازه‌ای با خواص فلز سدیم آشنا شده‌اید . از این رو در اینجا مستقیما" ترکیب‌های این فلز را مورد توجه قرار می‌دهیم .

ترکیب‌های سدیم — مهمترین ترکیب‌های سدیم ، کلریدسدیم و کربنات‌سدیم و کربنات ئیدروژن سدیم (بی‌کربنات سدیم یا جوش شیرین) می‌باشند .



عکسی از یک معدن نمک در نزدیکی جهرم

کلرید سدیم ـ به‌صورت محلول در آب دریاها ، برخی رودخانه‌ها و منابع زیرزمینی (آبهای شور) و همچنین به‌صورت معادن سطحی یا زیرزمینی در طبیعت وجود دارد .

از الکترولیز محلول آن ، ئیدروکسید سدیم و گازهای کلر و ئیدروژن تهیه می‌شود که از ترکیب این دو گاز با یکدیگر نیز گاز کلرید ئیدروژن به‌دست می‌آید . می‌دانید که از حل کردن کلرید ئیدروژن در آب اسید کلریدریک تهیه می‌شود .

کربنات سدیم ـ در طبیعت به‌مقدار کم به‌صورت سنگ معدن و در خاکستر برخی گیاهان دریائی وجود دارد ولی چون کاربردهای آن در صنعت بسیار زیاد است ، مقادیر طبیعی آن رفع نیاز صنایع شیمیائی را نمی‌کند . امروزه برای تهیه آن از روش سلوی(Solvay Process) استفاده می‌کنند . این روش یکی از نمونه‌های جالب در مورد توجه به جنبه‌های اقتصادی در صنایع شیمیایی است که در آن محصول‌های فرعی که در حین عمل تولید می‌شوند دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرند . در این روش مواد اولیه نمک طعام و سنگ آهک و محصول‌های عمل کربنات سدیم و کلرید کلسیم می‌باشند . شکل صفحه بعد مراحل مختلف تهیه کربنات سدیم را به روش سلوی نشان می‌دهد .

چنان که در شکل صفحهٔ بعد ملاحظه می‌شود ، سنگ آهک در کوره مخصوص حرارت داده می‌شود .



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

از قسمت بالای برج آب نمک و گاز آمونیاک وارد می‌شود . گاز CO_2 را نیز که از تجزیهٔ سنگ آهک به‌دست می‌آید از قسمت پایین برج در محلول می‌دمند .

واکنشهای انجام‌یافته را می‌توان به‌شرح زیر بیان کرد :

با حل شدن گاز CO_2 در آب ، اسید کربنیک پدید می‌آید که اندکی از آن مطابق رابطهٔ

مراحل مختلف تهیه کربنات سدیم

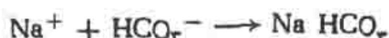
زیر یونیزه می‌شود .



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (K = ۴/۴ \times ۱۰^{-۷})$$

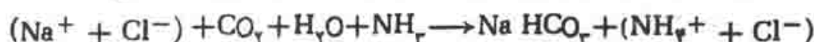
وارد شدن آمونیاک بر این محلول باعث جذب یونهای H^+ از سمت راست واکنش و خروج آنها از سیستم تعادلی به‌صورت NH_4^+ می‌شود . با این ترتیب و برحسب اصل لوشاتلیه ، تعادل به سمت راست و در جهت افزایش غلظت HCO_3^- جا به جا می‌شود .

برخورد یونهای HCO_3^- با یونهای Na^+ در محلول نیز به تشکیل کربنات ئیدروژن سدیم که نسبتا" نامحلول است منجر می‌گردد .



$$Na^+ + HCO_3^- \longrightarrow Na\ HCO_3$$

معادله زیر ، مواد گوناگون وارد در عمل و آزاد شده از آن را نشان می‌دهد .

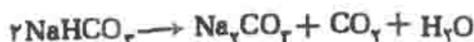


$$(Na^+ + Cl^-) + CO_2 + H_2O + NH_3 \longrightarrow Na\ HCO_3 + (NH_4^+ + Cl^-)$$

همانطوریکه گفته شد ، چون قابلیت حل شدن کربنات ئیدروژن سدیم کم است ، این ماده در پایین برج ته‌نشین می‌شود . برای آن‌که قابلیت حل شدن این ماده کمتر شود ، قسمت پایین برج را سرد می‌کنند . کربنات ئیدروژن سدیم را از مجرای خاصی در پایین برج خارج می‌کنند .

برای صاف کردن کربنات ئیدروژن سدیم‌جامد و جداکردن آن از محلول کلریدآمونیم ، از صافی چرخان استفاده می‌کنند .

برای رسیدن به کربنات سدیم ، کربنات ئیدروژن سدیم حاصل را درکوره‌دیگری حرارت می‌دهند .



$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

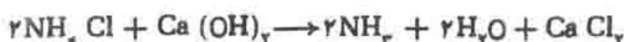
تأمین آمونیاک مورد نیاز از محصولات فرعی کارخانه :

تنها ماده نسبتا" گران‌قیمت مصرف شده در کارخانه ، آمونیاک می‌باشد . این ماده را می‌توان از تاثیر کلرید آمونیم با آهک که هر دو از محصولات فرعی (Byproduct) همین کارخانه هستند ، به‌دست آورد . در ابتدا آهک تولید شده از واکنش قبلی را با کمی آب به آهک مرده تبدیل می‌کنند .



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

آهک مرده به‌دست آمده را به کلرید آمونیم می‌زنند و حرارت می‌دهند . محصول عمل آمونیاک و کلرید کلسیم است .



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

با توجه به مراحل انجام کار در کارخانه ملاحظه می‌شود که مواد اولیه تقریبا" منحصر به نمک‌طعام و سنگ آهک می‌شود که هردو موادی ارزان‌قیمت هستند . محصولات عمل نیز کربنات سدیم و کلرید کلسیم است که هر دو در بازار قابل فروش می‌باشند .[1] بنابراین می‌توان کلیه واکنشهای فوق را به‌صورت زیر خلاصه کرد .



$$2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

برخی موارد کاربردکربنات سدیم ـ کربنات سدیم را معمولا" برای تهیه سایر ترکیبهای سدیم به‌کار می‌برند . مثلا" از واکنش آن با آب آهک ئیدروکسید سدیم به‌دست می‌آورند .



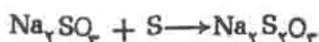
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

هم‌چنین برای تهیه سولفیت‌سدیم و تیوسولفات‌سدیم می‌توان از کربنات‌سدیم استفاده کرد . دراین‌مورد کربنات‌سدیم را درآب حل می‌کنند و از داخل آن گاز SO_2 عبور می‌دهند .



$$Na_2CO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$

به محلول حاصل ، گوگرد اضافه می‌کنند و حرارت می‌دهند .



$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

---

۱ ـ در ایران نیز کربنات سدیم را با همین روش در مجتمع پتروشیمی مرودشت شیراز تهیه می‌کنند .

پرسش: اگر آزمایش بالا را انجام داده باشید چگونه ثابت می‌کنید که در مرحله اول سولفیت و در مرحله دوم تیوسولفات به‌دست آمده است.

در درس‌های آینده خواهید دید که از کربنات‌سدیم در شیشه‌سازی نیز استفاده می‌شود.

۴ـ گروه دوم ـ فلزهای قلیایی خاکی

این خانواده شامل بریلیم، منیزیم، کلسیم، استرونسیم، باریم و رادیم می‌باشد. عناصر این خانواده نیز مانند فلزهای گروه اول به‌علت فعالیت شیمیایی زیاد در طبیعت به‌حالت آزاد یافت نمی‌شوند. این فلزها در مقام مقایسه با عناصر گروه اول دارای وزن حجمی بیشتر وسختی زیادتر هستند، هم‌چنین نقطهٔ ذوب و نقطهٔ جوش آنها بالاتر است و دارای ترکیب‌های نامحلول بیشتری می‌باشند.

در جدول زیر برخی مشخصات این عناصر به‌استثنای رادیم[1] دیده می‌شود.

علامت شیمیایی	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
عدد اتمی	۴	۱۲	۲۰	۳۸	۵۶
آرایش الکترونی	$[He]۲s^{۲}$	$[Ne]۳s^{۲}$	$[Ar]۴s^{۲}$	$[Kr]۵s^{۲}$	$[Xe]۶s^{۲}$
نخستین انرژی یونیزاسیون (کیلوکالری بر مول)	۲۱۴	۱۷۵	۱۴۱	۱۳۲	۱۲۰
دومین انرژی یونیزاسیون	۴۲۹	۳۴۵	۲۷۴	۲۵۳	۲۳۰
سومین انرژی یونیزاسیون	۳۵۴۲	۱۸۴۲	۱۱۷۸	۹۸۹	۸۲۸
شعاع اتمی $(\mathring{A})$	۱/۱۲	۱/۶۰	۱/۹۷	۲/۱۵	۲/۳۲
شعاع یونی $M^{۲+}$ $(\mathring{A})$	۰/۳۱	۰/۶۵	۰/۹۹	۱/۱۲	۱/۳۴
نقطه ذوب $(^{\circ}C)$	۱۲۸۵	۶۵۰	۸۴۵	۷۵۷	۷۱۰
نقطه جوش $(^{\circ}C)$	۲۴۷۷	۱۱۲۰	۱۴۹۲	۱۳۷۰	۱۶۳۸
وزن‌حجمی جامد (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۱/۸۶	۱/۷۴	۱/۵۴	۲/۶۰	۳/۵۴
Ksp ئیدروکسید فلز	$۱/۶\times۱۰^{-۲۶}$	۹×۱۰^{-۱۲}	$۱/۳\times۱۰^{-۶}$	$۳/۲\times۱۰^{-۴}$	۵×۱۰^{-۳}

⟵ جهت افزایش قدرت بازی ئیدروکسید

$E^{\circ}_{M/M^{۲+}}$ (ولت)	۱/۸۵	۲/۳۴	۲/۸۷	۲/۸۹	۲/۹۰

---

۱ ـ خواص فلزی رادیم تاحدودی شبیه باریم است. رادیم بسیار کمیاب و خواص رادیواکتیوی قوی دارد.

به تغییرات تدریجی هر یک از مشخصات نامبرده توجه کنید. چه نظامهایی در آنها مشاهده می‌کنید؟ آیا می‌توانید علتی برای افزایش تدریجی و یا کاهش تدریجی برخی از این مشخصات پیشنهادکنید؟ برای مثال چرا با افزایش عدداتمی، شعاع‌اتمی و شعاع یونی افزایش می‌یابد؟ چرا با افزایش عدداتمی، انرژی یونیزاسیون کم‌می‌شود؟ آیا مواردا استثنایی در این نظامها دیده می‌شود؟

چنان‌که درجدول ملاحظه می‌شود قابلیت حل‌شدن و قدرت بازی ئیدروکسید این فلزها با زیاد شدن عدد اتمی افزایش می‌یابد. با توجه به شعاع یونی علت را توضیح دهید.

نخستین و دومین و سومین انرژی یونیزاسیون این عناصر را مقایسه کنید و به کمک آن توضیح دهید چرا این عناصر نمی‌توانند سه‌ظرفیتی باشند.

در این خانواده بریلیم که نخستین عنصر است مانند لیتیم که اولین عنصر گروه اول است، خواص استثنایی دارد و تفاوت خواص آن با عناصر دیگر گروه قابل توجه است. کوچک بودن شعاع یونی Be^{2+} اثر زیادی روی وضع غیرعادی بریلیم دارد بطوریکه خواص‌فلزی‌آن کم شده و آثاری ازخواص غیرفلزی نشان می‌دهد (مانند آلومینیم خواص آمفوتری‌دارد). این عنصر به‌علت دارا بودن خواص غیرفلزی می‌تواند ترکیبات کووالانسی تولید کند.

وجود در طبیعت

چنان‌که گفته شد این عناصر به‌علت فعالیت شیمیایی زیادشان در طبیعت به‌حالت آزاد یافت نمی‌شوند. بریلیم در طبیعت کمیاب است و معروفترین ترکیب آن زمرد[1] می‌باشد. رنگ سبز این سنگ قیمتی به‌علت وجود اندکی ترکیبهای کروم می‌باشد. منیزیم از نظر فراوانی هشتمین عنصر در قشر خارجی زمین است. این فلز به‌صورت ترکیب‌های محلول در آب دریا و هم‌چنین به‌صورت سنگ معدنی کلرید منیزیم، کلرید دوتایی منیزیم و پتاسیم ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) و کربنات دوتایی کلسیم و منیزیم (دولومیت $MgCO_3 \cdot CaCO_3$) در طبیعت وجود دارد. در هر تن آب دریا در حدود یازده کیلوگرم کلرید منیزیم وجود دارد. کلسیم‌فراوانترین‌عنصراین‌خانواده درطبیعت می‌باشد و به‌صورت سیلیکات، فسفات، فلوئورید و اشکال مختلفی از کربنات وجود دارد.

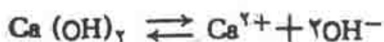
تهیه وکاربرد فلزهای قلیایی خاکی

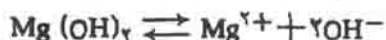
این فلزها مانند فلزهای قلیایی از الکترولیز نمک مذابشان تهیه می‌شوند.

استخراج منیزیم ازآب دریا ــ تقریبا" تمام‌منیزیم‌مصرفی‌دنیا از آب دریا تهیه می‌شود. برای این منظور به آب دریا، آب‌آهک اضافه می‌کنند.

---

۱ ــ فرمول زمرد را $(BeSiO_3)_3 \cdot Al_2(SiO_3)_3$ می‌توان نوشت.


$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^-$ $\qquad K_{sp}=1/3\times 10^{-6}$

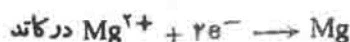

$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$ $\qquad K_{sp}=9\times 10^{-12}$

باتوجه به مقادیر Ksp در تعادلهای فوق، بگوئید که قابلیت حل شدن ئیدروکسید منیزیم از ئیدروکسیدکلسیم کمتریابیشتراست؟ کدامیک در شرایط یکسان زودتر رسوب می‌کند؟

پرسش: چرا به‌جای آب‌آهک از سایر ئیدروکسیدهای محلول مانند ئیدروکسید سدیم استفاده نمی‌کنند؟

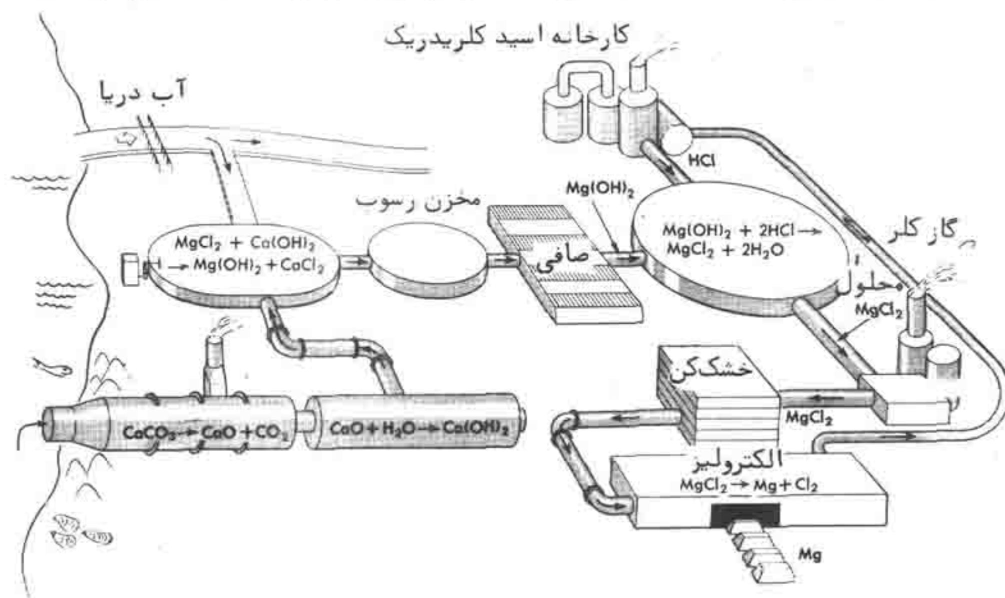
ئیدروکسیدمنیزیم تولیدشده را با اسیدکلریدریک عمل می‌کنند و کلرید منیزیم به‌دست آمده را با عمل تبلور جدا می‌کنند. در این عمل $MgCl_2 . 6H_2O$ به‌دست می‌آید. برای تهیه فلز منیزیم، کلریدمتبلورحاصل را خشک کرده و ذوب می‌کنند، سپس با عمل الکترولیز، منیزیم را آزاد می‌سازند.


$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$


درکاتد $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$


درآند $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$

شکل زیر مراحل مختلف تهیه منیزیم از آب دریا را نشان می‌دهد. در این مورد نیز یک‌بار دیگر چگونگی استفاده از کلر به‌عنوان محصول فرعی را در کارخانه ملاحظه می‌کنید.



سایر فلزهای قلیایی خاکی نیز مانند منیزیم از راه الکترولیز تهیه می‌شوند.

۸ـ فلزهای گروه سوم

این خانواده شامل بور، آلومینیم، گالیم، اندیم و تالیم می‌باشد. چنان‌که در سال دوم دیده شد، خاصیت فلزی عناصر این خانواده از عناصرگروه‌اول ودوم کمتراست. با توجه به خواص بریلیم در گروه دوم که دارای ترکیب‌های کووالانسی است، شگفت‌آور نیست که خصوصیات غیرفلزی در عناصر گروه سوم بیشتر شده باشد.

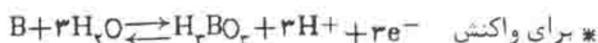
نخستین عنصر این خانواده بور است که خاصیت غیرفلزی دارد. آلومینیم ازنظرخواص فیزیکی شبیه فلزهاست و از نظر خواص شیمیایی به غیرفلزها نیز شباهت دارد. این فلز فراوانترین عنصر گروه سوم می‌باشد.

جدول زیر برخی مشخصات عناصر این گروه را نشان می‌دهد.

علامت شیمیایی	B	Al	Ga	In	Tl
عدد اتمی	۵	۱۳	۳۱	۴۹	۸۱
آرایش الکترونی	$[He]۲S^۲۲p^۱$	$[Ne]۳S^۲۳P^۱$	$[Ar]۳d^{۱۰}۴S^۲۴P^۱$	$[Kr]۴d^{۱۰}۵S^۲۵P^۱$	$e]۴f^{۱۴}۵d^{۱۰}۶S^۲۶P^۱$
نقطه ذوب °C	۲۰۲۷	۶۶۰	۲۹/۸	۱۵۶	۳۰۴
نقطه جوش °C	۳۹۲۷	۲۴۴۷	۲۲۳۷	۲۰۴۷	۱۴۷۰
وزن حجمی (گرم برسانتی‌مترمکعب)	۲/۴۳	۲/۷	۵/۹۱	۷/۳۱	۱۱/۸۳
شعاع اتمی (A°)	۰/۹۸	۱/۴۳	۱/۴۱	۱/۶۶	۱/۷۱
شعاع یونی (A°)	۰/۲۰	۰/۵	۰/۶۲	۰/۸۱	۰/۹۵
نخستین انرژی یونیزاسیون $E_۱$ (Kcal/mole)	۱۹۱	۱۳۸	۱۳۸	۱۳۳	۱۴۱
دومین انرژی یونیزاسیون $E_۲$	۵۸۰	۴۳۴	۴۷۳	۴۳۵	۴۷۱
سومین انرژی یونیزاسیون $E_۳$	۸۷۴	۶۵۶	۷۰۸	۶۴۶	۶۸۷
پتانسیل نیمه پیلی $E^°M/M^{۳+}$	۰/۸۷*	۱/۶۶	۰/۵۳	۰/۳۴	−۰/۷۲

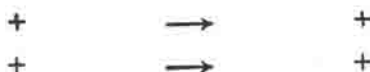
توجه به جدول مشخصات این عناصر نشان می‌دهد که بور خواص استثنایی دارد. بالا بودن نقطه ذوب و نقطه جوش آن نشان‌دهنده پیوندهای محکم‌تری بین اتمهای آن می‌باشد. بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که به‌جای پیوند فلزی بین اتمهای این عنصر در شبکهٔ بلوری پیوندهای کووالانسی وجود داشته باشد. درصورتی که این فرضیه درست باشد، باید انتظار داشت که قابلیت رسانایی الکتریکی و گرمایی این عنصر کم باشد. آزمایش صحت این موضوع را ثابت می‌کند. نامنظم بودن تغییرات انرژی یونیزاسیون و برخی خواص دیگر را می‌توان به تغییرات ساختمانی ناشی از پیدایش اربیتالهای d و f و عوامل متعدد دیگری نسبت داد. از شیمی سالهای گذشته به‌یاددارید که درفرضیه‌ها و نظامهای علمی همواره محدودیتهائی وجود دارد که برای توجیه آنها نیاز به جمع‌آوری اطلاعات و انجام دادن تحقیق بیشتر و کشف نظامهای جدیدتری هستیم و این خود مسیر لایتناهی دانش و تکامل بشری را می‌رساند.

---

* برای واکنش  $B+۳H_۲O \rightleftharpoons H_۳BO_۳+۳H^+ +۳e^-$

آلومینیم واستخراج آن : داستان یك تلاش

آلومینیم در سال ۱۸۲۵ به‌وسیله اورستد[1] به‌صورت ناخالص تهیه شد . این فلز در ابتدا از احیای کلریدمذاب آن به‌وسیله پتاسیم وسپس به‌وسیله‌سدیم تهیه‌می‌شد . معادله واکنش‌های تهیه آن را به این روش بنویسید :



از این روش آلومینیم بسیار گران تهیه می‌شد .

روزی پرفسورجوت (Jewett) استاددانشگاه اوبرلین[2] درایالات متحده امریکا خواص جالب آلومینیم از جمله سبکی ، مقاومت در مقابل خوردگی و جلای فلزی خوب را یادآور شد و به اشکالات مهمی که در راه تهیه آن وجود داشت اشاره کرد . در این باره وی افزود که "اگر کسی بتواند روش ارزانی برای تهیه آلومینیم پیدا کند مسلما" شخص سرشناس و ثروتمندی خواهدشد " . یکی از شاگردان وی به‌نام چارلزمارتن‌هال[3] که دانشجویی علاقمند وفعال بود ، تصمیم گرفت انجام این کار را به‌عهده بگیرد . تصمیم مشکلی بود . اشکالات فراوانی در راه رسیدن به آن وجود داشت . وی می‌دانست که نمی‌تواند آلومینیم را مانند سدیم و منیزیم از الکترولیز نمکهای مذاب آن تهیه کند . شاید به‌خاطر داشته باشید که کلرید آلومینیم و بیشتر نمکهای آن خصلت کووالانسی دارند و درحالت مذاب رسانای جریان الکتریسیته نیستند . اکسیدآلومینیم‌را می‌توان الکترولیز کرد ولی اشکال کار آن است که این ماده نقطه ذوب بسیار بالایی دارد ($۲۰۴۵^{\circ}C$) . هال می‌دانست که از نظر اقتصادی انجام دادن الکترولیز در دماهای بالا مقرون به‌صرفه نخواهد بود . او با خود اندیشید که آیا می‌توان اکسید آلومینیم را در یک حلال حل کرد و آن را الکترولیز نمود . پس از تلاش فراوان و امتحان مواد گوناگون سرانجام به ماده موردنظردست‌یافت . این ماده کریولیت (Na_3AlF_6) بود که جامداست ، در طبیعت یافت می‌شود و خیلی زودتر از اکسید آلومینیم ذوب می‌شود . در حالت مذاب می‌تواند اکسید آلومینیم (آلومین) را در خود حل کند . هال توانست با عبور دادن جریان یک‌طرفه از محلول آلومین درکریولیت‌مذاب نخستین تکه‌های درخشان آلومینیم‌را تهیه کند . وی بلافاصله دوان‌دوان خودرا به پرفسورجوت رسانید و فریادزد (یافتم !) . جالب اینجاست که دو ماه بعد "هرولت"[4] فرانسوی موفق شد به همین روش آلومینیم را تهیه کند .

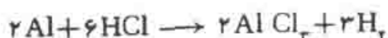
دراستخراج آلومینیم ، آلومین لازم را ازخالص کردن بوکسیت $Al_2O_3 \cdot XH_2O$ که در طبیعت وجود دارد ، به‌دست می‌آورند .

۱- Hans Christian Orested   ۲- Oberlin

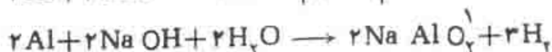
۳- Charles Martin Hall   ۴- Heroult

بررسی خواص شیمیایی آلومینیم

آلومینیم با اسیدها و بازها گاز ئیدروژن آزاد می‌کند. واکنشهای انجام شده در این دو مورد را می‌توان به‌صورت زیر نمایش داد :



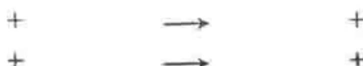
$$2Al+6HCl \longrightarrow 2AlCl_3+3H_2$$



$$2Al+2NaOH+2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2+3H_2$$ [1]

در هر دو مورد واکنش ابتدا کند است و تدریجا" شدید می‌شود. علت آن است که سطح تکه‌های آلومینیوم درمجاورت‌هوا از اکسید آلومینیم (Al_2O_3) پوشیده می‌شود. چون این ماده اکسید آمفوتر است ، ابتدا باید در اسید یا باز حل شود تا آلومینیم فرصت تماس گرفتن با این مواد را پیدا کند.

تمرین : معادله واکنش‌اکسیدآلومینیم‌را با اسیدکلریدریک و ئیدروکسیدسدیم بنویسید.

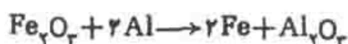


\+ ⟶ +

\+ ⟶ +

خاصیت احیاکنندگی آلومینیم ــ آزمایش آلومینوترمی ــ برای انجام دادن این آزمایش به حجم تقریبا"مساوی‌اکسیدآهن (III) و پودرآلومینیم را مخلوط کرده و در بوته گرافیت یا سفالی که ته آن سوراخ شده است ، می‌ریزند.[2] برای جلوگیری از خارج شدن مخلوط ، سوراخ ته بوته را با یک تکه بسیار کوچک دستمال کاغذی نازک می‌پوشانند. روی مخلوط مقدار کمی (درحدود یک قاشق چایخوری) مخلوطی از پراکسید باریم و پودر منیزیم می‌پاشند. یک تکه نوار منیزیم را در داخل بوته فرو می‌کنند. و بوته را روی یک مثلث نسوز چینی قرار می‌دهند و زیر آن ظرف پر از شن می‌گذارند. نوار منیزیم را با نزدیک‌کردن شعله به آن ، شعله‌ورمی‌کنند و فورا" از دستگاه فاصله می‌گیرند. واکنش بسیارشدید و جالبی انجام‌می‌گیرد و ضمن تولید جرقه‌های فراوان آهن گداخته از سوراخ زیر بوته روی شن فرو می‌ریزد.

معادله واکنش به قرار زیر است.



$$Fe_2O_3+2Al \longrightarrow 2Fe+Al_2O_3$$

مهمترین کاربردهای آلومینیم در هواپیماسازی ، دروپنجره و ظروف آشپزخانه می‌باشد.

---

۱ ــ فرمول آن را گاهی به صورت $NaAl(OH)_4$ نشان می‌دهند.

۲ ــ انجام این آزمایش در محوطه آزمایشگاه خطرناک است و ممکن است بوته گرافیت را منفجرکند. در صورتی که مایل به انجام دادن آن هستید ،آزمایش را در فضای باز انجام دهید یا مانند شکل از شیشه نشکن و محافظ استفاده کنید.

پرسش و تمرین :

۱ــ آیا عنصرهای‌قلیایی‌وقلیایی‌خاکی اکسیدکننده یا احیاکننده خوبی به‌شمار می‌روند؟ علت را با توجه به موقعیت تقریبی آنها در جدول E° توضیح دهید.

۲ــ آیا کلسیم بیشتر میل دارد خاصیت فلزی یا خاصیت غیرفلزی داشته‌باشد؟ علت را توضیح دهید.

۳ــ چرا نخستین انرژی یونیزاسیون منیزیم از نخستین انرژی یونیزاسیون سدیم بیشتر است؟ (عدد اتمی سدیم ۱۱ و منیزیم ۱۲ است).

۴ــ کدام خاصیت مشترک فلزات قلیایی و قلیایی خاکی سبب شده است که درطبیعت به‌حالت آزاد یافت نشوند؟

۵ــ ۲ گرم ملغمه سدیم (آلیاژ فلزات را با جیوه ملغمه می‌نامند) را در آب می‌اندازیم حجم گاز ئیدروژن تولید شده در شرایط متعارفی ۸۹۶ CC می‌شود. درصد سدیم را در این نمونه از ملغمه حساب کنید.

۶ــ در موارد زیر معادله واکنش انجام شده را بنویسید. درهرموردکه واکنش یونی است آن را به‌صورت یونی نمایش دهید.

الف ــ روبیدیم را در آب وارد می‌کنیم.

ب ــ آلومینیوم را در محلول سود حل می‌کنیم.

پ ــ از روی فلز روی گداخته، بخار آب عبور می‌دهیم.

ت ــ کلرید پتاسیم مذاب را الکترولیز می‌کنیم.

ث ــ کربنات سدیم را در آب حل می‌کنیم محلول خاصیت بازی پیدا می‌کند.

۷ــ فرض کنید که درطریقه‌سلوی برای تهیه کربنات سدیم، بازده عمل ۸۰ درصد است، برای تهیه یک تن کربنات سدیم خالص و بی‌آب چه مقدار کربنات کلسیم و چه‌مقدار نمک‌طعام لازم است؟

۸ــ اگر یک‌تکه نوار منیزیم را در اسید کلریدریک بیاندازیم فوراً و به‌شدت بر آن اثر می‌کند. ولی اگر همین کار را با آلومینیم انجام دهیم، واکنش در ابتدا بسیار کند است که بعداً خیلی شدید می‌شود. علت را توضیح دهید و معادله واکنش‌های‌انجام‌شده‌را بنویسید.

۹ــ از ۵ تن بوکسیت که دارای ۳۷ درصد $Al_2O_3 \cdot H_2O$ است، چه‌مقدار آلومینیم می‌توان تهیه کرد؟

۱۰ــ چند گرم کربنات کلسیم خالص برای خنثی کردن ۲۵ CC محلول ۰/۲ نرمال اسید کلریدریک مصرف می‌شود؟

۱۱ــ پاره‌ای ازنمکهای‌طبی، نمک‌یددار نامیده می‌شوند. چگونه با یک آزمایش شیمیایی می‌توانید این‌نوع نمک را از نمک معمولی تمیز دهید؟

قسمت دوم ـ عناصر واسطه (عناصر انتقالی)

۱ـ پیش گفتار

عناصری که در این بخش تحت نام عناصر واسطه یا عناصر انتقالی مورد مطالعه قرار می‌گیرند، فلزهایی هستند که برخی از آنها از قدیم شناخته شده و مورداستفاده بشربوده‌اند و در بسیاری از موارد با ذکر کلمهٔ فلز، این عناصر هستند که در نظر افراد عادی مجسم می‌شوند.

به‌عنوان مثال، آهن فلزی است که با کشف آن سرنوشت بشریت دچار دگرگونی شد و امروزه نیز می‌توان گفت که زندگی بدون آن تقریبا" غیرممکن است. هم‌چنین مس که به‌صورت آلیاژ مفرغ (برنز) از هزاران سال پیش مورد استفاده بشر بوده است. فلزات دیگری از این دسته نظیرنیکل‌وکروم، امروزه به‌صورت پوشش زیباومحافظی برای لوازم آهنی به‌کار می‌روند، نقره، طلا و پلاتین از جمله گرانبهاترین فلزات این دسته به‌شمار می‌روند. بسیاری از این عناصر نیز با آن که شهرت و معروفیت چندانی ندارند، در صنعت اهمیت به‌سزائی دارا می‌باشند. مثلا" تیتانیم، به‌خاطر مقاومت زیادش در مقابل حرارت، در ساختن قسمتهای داخلی موتور هواپیماهای جت و هم‌چنین در موشک‌ها به‌کار می‌رود. هدف ما در این فصل، بررسی یکایک این‌عناصرنیست و بیشتر درجهت استفاده ازاصول و مفاهیم قبلی برای شناخت و نتیجه‌گیری خواص عمومی آنها می‌باشد. در پایان نیز به ذکر اصول کلی استخراج این‌فلزها و یک نمونه برجسته از آنها (صنعت ذوب آهن) می‌پردازیم.

۲ـ آرایش الکترونی عناصر واسطه وموقعیت ویژه‌آنها درجدول تناوبی:

همانطوریکه میدانید، بین آرگون و گاز بی اثر بعدی یعنی کریپتون ۱۸ عنصر وجود دارد که در دو عنصر اولیه آنها یعنی پتاسیم و کلسیم، اربیتال 4s و درشش عنصر آخراز گالیم (Ga) تا کریپتون (Kr)، اربیتال‌های 4pدرحال کامل شدن است. در فاصله بین دو عنصر اول و شش عنصر آخر ده عنصر متوالی وجود دارد که با اسکاندیم (Sc) شروع و به روی (Zn) ختم می‌شود.[1] خصوصیات مشترک این‌عنصرها آن است که اربیتال‌های 3d آنها در حال کامل شدن می‌باشند. در دوره پنجم نیز ده عنصر واسطه دیگر وجوددارند که اربیتال 4d آنها اشغال و پرمی‌شود. چنین عنصرهایی را معمولا"

---

۱ ــ برای بررسی بیشتر موقعیت این عناصر به جدول تناوبی صفحه ۱۴۷ رجوع کنید.

عنصرهای واسطه یا عنصرهای انتقالی و یا عنصرهایd می‌نامند . در دوره‌های ششم و هفتم علاوه بر عنصرهای واسطه که اربیتال‌های ۵d و ۶d آن‌ها در حال پر شدن است ، عنصرهای دیگری وجود دارند که در آنها اربیتال‌های ۴f و ۵f به‌وسیله الکترونها اشغال می‌شود . این عنصرها را معمولا" عنصرهای واسطه داخلی می‌نامند . در این بخش فقط عناصر واسطه دورهٔ چهارم (۳d) را که بیشتر برای ما آشنا هستند ، مورد مطالعه قرار می‌دهیم . این مطالعه را با بررسی آرایش الکترونی آنها آغاز می‌کنیم .

عـلامت	عدد اتمی	۱s	۲s	۲p	۳s	۳p	۳d	۴s
K	۱۹	۲	۲	۶	۲	۶		۱
Ca	۲۰	۲	۲	۶	۲	۶		۲
Sc	۲۱	۲	۲	۶	۲	۶	۱	۲
Ti	۲۲	۲	۲	۶	۲	۶	۲	۲
V	۲۳	۲	۲	۶	۲	۶	۳	۲
Cr	۲۴	۲	۲	۶	۲	۶	۵	۱
Mn	۲۵	۲	۲	۶	۲	۶	۵	۲
Fe	۲۶	۲	۲	۶	۲	۶	۶	۲
Co	۲۷	۲	۲	۶	۲	۶	۷	۲
Ni	۲۸	۲	۲	۶	۲	۶	۸	۲
Cu	۲۹	۲	۲	۶	۲	۶	۱۰	۱
Zn	۳۰	۲	۲	۶	۲	۶	۱۰	۲

باید توجه داشت که آرایش الکترونی عناصر براساس شواهد تجربی ، برای اتم‌های مجزای آنها که در دماهای بالا به حالت گازی درآمده‌اند ، در نظر گرفته می‌شود و در حالت جامد که الکترونها در تشکیل پیوند شرکت می‌کنند ، نمی‌توان آرایش الکترونی را کاملا" به همین صورت نوشت .

چنان که در این جدول ملاحظه می‌شود این عنصرها در اربیتال ۴s دارای ۲ الکترون هستند و اربیتالهای ۳d آنها در حال پر شدن می‌باشند . فقط دو عنصر کروم و مس هریک در اربیتال ۴s به‌جای ۲ الکترون دارای یک الکترون می‌باشند ــ علت آن است که در کروم با انتقال یک‌الکترون از ۴s به ۳d ، اربیتال اخیر به‌صورت نیمه‌پر درمی‌آید که حالت پایدارتری است . در مس نیز با همین انتقال الکترونی اربیتال ۳d کاملا" پر می‌شود . پس در حقیقت باید گفت که حالت نیمه‌پر و کاملا" پر برای اربیتال‌ها نسبت به سایر حالت‌ها پایدارتر است .

۴ـ خواص عمومی عناصر واسطه

عناصرواسطه فلزهایی‌هستند با درخشندگی‌نسبتا"زیاد و معمولا" به‌سختی ذوب و تبخیر می‌شوند. قابلیت رسانایی الکتریکی و گرمایی آنها نسبتا" زیاد است. در جدول زیر برخی خصوصیات مهم این عناصر داده شده است.

چنان‌که در جدول ملاحظه می‌شود بسیاری از خواص فیزیکی و در برخی ازموارد، خواص شیمیایی تفاوت چندانی ندارند، مثلا" وزن حجمی تدریجا" افزایش می‌یابد ولی این افزایش چندان محسوس نیست، یا نقطهٔ ذوب و نقطهٔ جوش در برخی‌ازموارد افزایش و گاهی اندکی کاهش نشان می‌دهد.

هرگاه درصدد باشیم تا راهی برای توجیه جزیی بودن تغییرات خواص این عناصر پیدا کنیم، مجددا" از نمودار انرژی یونیزاسیون و جدول آرایش الکترونی آنها استفاده می‌کنیم. به پاسخ دو پرسش زیر توجه کنید.

پرسش ۱ـ آیا درمقام مقایسه با عناصرتناوب‌دوم (Li تا Ne) و سوم (Na تا Ar)، تغییرات انرژی یونیزاسیون عناصر واسطه کم است یا زیاد؟

پرسش ۲ـ چه نوع اربیتال‌هایی در عناصر گروههای اصلی و چه نوع اربیتال‌هایی در

علامت شیمیایی	Ca*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
عدد اتمی	۲۰	۲۱	۲۲	۲۳	۲۴	۲۵	۲۶	۲۷	۲۸	۲۹	۳۰
نقطه ذوب °C	۸۴۵	۱۵۳۹	۱۶۶۸	۱۹۰۰	۱۸۷۵	۱۲۴۵	۱۵۳۶	۱۴۹۵	۱۴۵۳	۱۰۸۳	۴۱۹/۵
نقطه جوش °C	۱۴۹۲	۲۷۳۰	۳۲۶۰	۳۴۵۰	۲۶۶۵	۲۱۵۰	۳۰۰۰	۲۹۰۰	۲۷۳۰	۲۵۹۵	۹۰۶
وزن حجمی (گرم بر سانتیمترمکعب)	۱/۵۴	۳	۴/۵۱	۶/۱	۷/۱۹	۷/۴۳	۷/۸۶	۸/۸۶	۸/۹	۸/۹۶	۷/۱۴
شعاع اتمی فلزی	۱/۹۷	۱/۶۲	۱/۴۷	۱/۳۴	۱/۲۷	۱/۲۷	۱/۲۶	۱/۲۵	۱/۲۴	۱/۲۸	۱/۳۸
شعاع یونی M^{2+}	۰/۹۹	—	۰/۹۰	۰/۸۸	۰/۸۴	۰/۸۰	۰/۷۶	۰/۷۴	۰/۷۲	۰/۷۲	۰/۷۴
شعاع یونی M^{3+}	—	۰/۸۱	۰/۷۶	۰/۷۴	۰/۶۹	۰/۶۶	۰/۶۴	۰/۶۳	۰/۶۲	—	—
نخستین انرژیونیزاسیون (کیلوکالری برمول)	۱۴	۱۵۱	۱۵۷	۱۵۵	۱۵۶	۱۷۱	۱۸۲	۱۸۱	۱۷۶	۱۷۸	۲۱۶
پتانسیل نیمه پیلی $E^{\circ}_{M/M^{2+}}$	۲/۸۷	۲/۱**	۱/۶	۱/۲	۰/۹	۱/۱۸	۰/۴۴	۰/۲۸	۰/۲۵	-۰/۳۴	۰/۷۶

---

* می‌دانید که کلسیم جزء عناصر واسطه نیست. ذکر مشخصات آن در کنار عناصر واسطه برای کمک در مقایسه کردن خواص فلزهاست.

** در این مورد منظور M/M^{3+} است.

عناصر واسطه در حال پر شدن است؟

در عناصر تناوب‌های اصلی مانند تناوب دوم و سوم ، با افزایش تدریجی عدد اتمی و زیاد شدن بار مثبت هسته ، تعداد الکترون‌های سطح خارجی اتم تغییر می‌کند و این تغییر همراه باتغییرات‌مهمی درخواص‌است . درصورتیکه درعناصرواسطه ، الکترون‌ها به‌اربیتال‌هایی که نسبتا" در درون اتم هستند . افزوده می‌شود (اربیتالهای d) ، درنتیجه‌تغییرخواص عناصر در این مورد کمتر است .

فعالیت عملی ـ با استفاده از جدول صفحه ۱۳۱ نمودارهای تغییرات نقطه ذوب ، وزن حجمی ، شعاع‌اتمی و نخستین انرژی یونیزاسیون این عناصر را برحسب عدداتمی رسم‌کنید (عدد اتمی را روی محور افقی قرار دهید) . این نمودارها به‌طور کلی چه نظام‌هایی را نشان می‌دهد؟

پرسش ۱ـ چرا با زیاد شدن عدد اتمی ، شعاع اتمی تقریبا" به‌طور متوالی کم می‌شود؟

پرسش ۲ـ با استفاده از مقادیر E° توضیح دهید که فعال‌ترین عناصر فوق کدام است و فعالیت شیمیایی کدام یک از همه کمتر است؟

پرسش ۳ـ می‌دانید که معمولا" برای حفاظت آهن سطح آن را آب نیکل یا آب کروم می‌دهند . با استفاده از جدول ، توضیح دهید که اگر خراشی در سطح فلز ایجاد شود و آهن در معرض هوا قرار گیرد ، در هر یک از دو مورد فوق از نظر تئوری کدام یک از فلزها زودتر خورده شده اکسید می‌شود؟

پرسش ۴ـ با آن‌که E° روی بیشتر از آهن است ، اگر دو تیغه جداگانه از این دو فلز را در هوا قرار دهیم چرا آهن تدریجا" خورده می‌شود ولی روی تقریبا" سالم می‌ماند .

اکنون که با برخی‌ازویژگی‌های‌عناصرواسطه آشنایی کلی پیدا کردید ، با توضیح بیشتری به بررسی برخی از خصوصیات آنها می‌پردازیم .

الف ـ تنوع اعداد اکسیداسیونی :

یکی از مهمترین خواص عناصر واسطه ، دارا بودن اعداد اکسیداسیونی مختلف می‌باشد بیشتر عناصر واسطه ۲ ، ۳ ، ۴ و گاهی ۵ عدد اکسیداسیونی متفاوت دارند . به‌جز اسکاندیم که همیشه دارای عدد اکسیداسیون +۳ و روی که همیشه دارای عدد اکسیداسیونی +۲ است ، بقیه عناصر علاوه بر عدد اکسیداسیونی +۲ ، اعداد اکسیداسیونی دیگری نیز دارا می‌باشند .

در جدول زیر مهم‌ترین اعداد اکسیداسیونی عناصر واسطه دوره چهارم داده شده است.

علامت شیمیایی :	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
									۱+	
	–	۲+	۲+	۲+	۲+	۲+	۲+	۲+	۲+	۲+
	۳+	۳+	۳+	۳+	۳+	۳+	۳+	۳+		
		۴+	۴+		۴+					
			۵+							
				۶+	۶+	۶+				
					۷+					

علت تنوع اعداد اکسیداسیونی عنصرهای واسطه را کم‌بودن تفاوت تراز انرژی اربیتال ۴s واربیتال‌های ۳d می‌دانند. یعنی دراین عنصرها علاوه برالکترون‌های ۴s، الکترون‌های ۳d نیز می‌توانند در تشکیل پیوند شرکت کنند.

تحقیق تجربی درباره اعداد اکسیداسیونی وانادیم — آزمایش — ابزار و مواد مورد نیاز: لوله آزمایش، محلولهایی با غلظت تقریبی ۰/۱ مولار، از سولفات دوگانه آهن (II) و آمونیم $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ ، وانادات آمونیم NH_4VO_3[1] (برای تهیهٔ این محلول، در حدود ۱۰ گرم از آن را در یک بشر می‌ریزند و محلولی از CC ۱۶۰ آب و CC ۸۰ اسید سولفوریک غلیظ با احتیاط به آن اضافه می‌کنند. پس از حل شدن، آن‌قدر آب اضافه می‌کنند تا حجم کل یک‌لیتر شود)، محلول سیر شدهٔ دی‌اکسیدگوگرد، پودر روی، سولفیت سدیم، پودر آهن.

الف ــ در سه لوله آزمایش به حجم مساوی (در حدود ۳ سانتیمتر مکعب) از محلول وانادات آمونیم بریزید. این محلول چه رنگی دارد؟ به اولی کمی سولفیت سدیم جامد و به دومی کمی پودرآهن و به سومی کمی پودرروی اضافه کنید. با استفاده ازرنگ ترکیبات وانادیم که در پایان شرح این آزمایش نوشته شده عدد اکسیداسیون وانادیم را درمحلول هرلوله معین کنید و این سه لوله را به‌عنوان شاهد نگه دارید.

ب ــ در حدود CC ۲ از محلول وانادات آمونیم را در یک لوله آزمایش‌بریزید، تقریباً" به‌همان‌اندازه محلول سولفات دوگانه آهن (II) وآمونیم به‌آن اضافه کنید. آیا تغییررنگی مشاهده می‌کنید؟ درصورتی که پاسخ مثبت باشد، با مراجعه به لوله‌های شاهد توضیح دهید

---

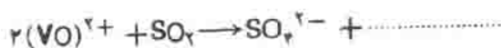
۱ ــ فرمول وانادات آمونیوم را برای سادگی به صورت بالا می‌نویسند. در محیط اسیدی می‌توان وانادات را به صورت یون VO_2^+ نوشت.

که این رنگ مربوط به ترکیبات وانادیم با کدام عدد اکسیداسیونی است . واکنش زیر را با استفاده از پاسخ قبلی خود کامل کنید .



$$2VO_2^+ + 2Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow \ldots\ldots + \ldots\ldots + 2H_2O$$

به محلول حاصل از این عمل ، محلول اشباع شده دی‌اکسیدگوگرد اضافه‌کنید و بگذارید مدتی بماند . آیا تغییررنگی حاصل‌می‌شود؟ به‌نظرشما چه ترکیبی از وانادیم تولید شده است؟ واکنش زیر را کامل کنید .



$$2(VO)^{2+} + SO_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + \ldots\ldots$$

به محلول حاصل از این عمل کمی پودر روی اضافه کنید و بگذارید مدتی بماند آیا تغییر رنگی صورت می‌گیرد؟ این تغییررنگ نشانه تشکیل کدامیک از ترکیبات وانادیم است؟ واکنش زیر را کامل کنید .



$$V^{3+} + Zn \longrightarrow \ldots\ldots$$

آیا در این آزمایش بوی گاز H_2S به مشام می‌رسد؟ درصورتیکه پاسخ مثبت باشد ، علت را توضیح دهید .

جدول راهنمای رنگ ترکیبات وانادیم

فرمول یون	VO_2^+	$(VO)^{2+}$	V^{3+}	V^{2+}
عدد اکسیداسیونی وانادیم	۵+	۴+	۳+	۲+
رنگ	زرد کم رنگ	آبی	سبز	بنفش

در جدول صفحه بعد آرایش الکترونی عنصر وانادیم (عدد اتمی ۲۳) و عددهای اکسیداسیون گوناگون آن نشان داده شده است .

ب ــ بالا بودن نقطه ذوب ووزن حجمی

می‌دانیدکه به‌جزدوعنصر مس و روی بقیه عناصر واسطهٔ دوره چهارم دارای اربیتالهای 3d کامل نشده می‌باشند . اضافه براین الکترون‌های اربیتال‌های 4s درلایه‌خارجی این فلزها عامل مهمی در تشکیل پیوندفلزی به‌شمارمی‌روند . الکترون‌های موجود در اربیتالهای پرنشده d باعث پیدایش نوعی پیوند کووالانسی میان اتم‌های مجاور شده و در نتیجه اتم‌های تشکیل دهنده یک بلور فلزی ، اضافه بر دارا بودن پیوند فلزی ، میان خود پیوندی کووالانسی نیز

عددهای اکسیداسیون وانادیم	۱s	۲s	۲p	۳s	۳p	۳d	۴s
۰	تمام این اوربیتالها پر هستند					⊘⊘⊘○○	⊗
۲+						⊘⊘⊘○○	○
۳+						⊘⊘○○○	○
۴+						⊘○○○○	○
۵+						○○○○○	○

برقرار می‌کنند . همین امر باعث می‌شود که بر سختی ، نقطهٔ ذوب و وزن حجمی این فلزها افزوده گردد . مراجعه به جدول مشخصات عناصر واسطه این موضوع را تایید می‌کند .

۴ـ اصول کلی استخراج فلزها

چون روش استخراج فلزها برحسب نوع‌سنگ‌معدن آنها متفاوت است ، به‌جاست که ابتدا مختصری درباره انواع سنگ‌های معدنی و خالص کردن آنها بحث کنیم .

سنگ‌های معدنی : فلزها در طبیعت اغلب به‌صورت اکسید ، سولفید و کربنات وجوددارند . برخی فلزهای زیر ئیدروژن که فعالیت شیمیایی بسیار کمی دارند ، در طبیعت ممکن است به حالت آزاد یافت شوند ، مانند طلا و پلاتین و گاهی نقره .

ترکیبی ازفلزکه می‌توان فلزموردنظر را از آن استخراج کرد ، سنگ معدنی آن فلز نامیده می‌شود . سنگ‌های معدنی معمولاً" خالص نیستند و ناخالصی‌هایی از جنس شن ، خاک رس و غیره همراه دارند .

تغلیظ سنگ معدن ـ وجود ناخالصی‌ها در سنگ معدن هنگام استخراج فلز ایجاد مزاحمت می‌نماید . بنابراین باید درجه خلوص سنگ معدن را تا سرحد امکان افزایش داد .

این عمل را اصطلاحاً" تغلیظ سنگ معدن می‌نامند . یکی از روشهای مهم تغلیظ سنگ معدن ، فلوتاسیون (Flotation) است . در این روش سنگ معدن را که به‌صورت پودر نرم درآورده‌اند ، با مواد شیمیایی مخصوصی که اغلب مانند آب از مایعات قطبی تشکیل شده‌اند و آنها را جمع‌کننده (Collectors) می‌نامند ، مخلوط می‌کنند و در آب می‌ریزند ، آنگاه

در آن می‌دمند. ذره‌های مواد مربوط به ناخالصی‌ها رطوبت جذب کرده و در نتیجه سنگین می‌شوند و ته‌نشین می‌گردند. درصورتیکه ذره‌های سنگ معدن که اغلب قطبی هستند، به مولکولهای قطبی مایع جمع‌آوری‌کننده متصل شده و به حبابهای هوا می‌چسبند و درنتیجه ذره‌های سبکی به‌وجود می‌آورند که در سطح مایع جمع می‌شوند.

شیمی‌دانها با مرور زمان توانسته‌اند برای هر نوع سنگ معدنی، ماده جمع‌آوری‌کننده مناسبی پیدا کنند و به‌وسیله آن سنگ را از ناخالصی‌های خود جدا کنند.

استخراج فلز- برای استخراج فلز باید سنگ معدنی را احیا کرد تا از حالت ترکیب به حالت آزاد تبدیل گردد. این عمل ممکن است به کمک الکترولیز انجام گیرد مانند الکترولیز محلول سولفات مس برای تهیه مس و الکترولیز نمک طعام مذاب برای تهیه‌فلز سدیم. هم‌چنین ممکن است سنگ معدن را ابتدا به اکسید فلز تبدیل کنند. برای مثال در مورد فلز روی که سنگ‌ــ معدن آن به‌صورت سولفیدروی (Zinc blende) است، ابتدا سنگ معدن را درهوا حرارت می‌دهند (برشته می‌کنند) تا به‌صورت اکسید درآید.



$$ZnS + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow ZnO + SO_2$$

اکسید حاصل را با ذغال حرارت می‌دهند و احیا می‌کنند.



$$ZnO + C \longrightarrow Zn\uparrow + CO\uparrow$$

بخارات حاصل را سرد می‌کنند تا روی ابتدا به مایع و سپس به جامد تبدیل شود. در این عمل چون روی تبخیر می‌شود، محصول عمل تقریبا" خالص است.

درمورد برخی از فلزها از یک احیاکننده فلزی استفاده می‌کنند. به‌عنوان مثال برای استخراج کروم، می‌توان اکسید آن را به‌وسیله آلومینیم احیا کرد (روش آلومینوترمی).



$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

درمورد فلزهایی که فعالیت شیمیایی آنها کم‌است (معمولا" فلزات زیر ئیدروژن)، درـ صورتی که سنگ معدن به‌صورت سولفید باشد، آن را در مقابل هوا حرارت می‌دهند. در این مورد معمولا" گوگرد آن به گاز دی اکسید گوگرد تبدیل می‌شود و فلز آن اغلب به‌صورت آزاد باقی می‌ماند. مثال این روش را در استخراج جیوه و مس می‌بینیم.



$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$



$$Cu_2S + O_2 \longrightarrow 2Cu + SO_2 \qquad (1)$$

---

۱ ــ این عمل معمولا" طی دو مرحله صورت می‌گیرد.

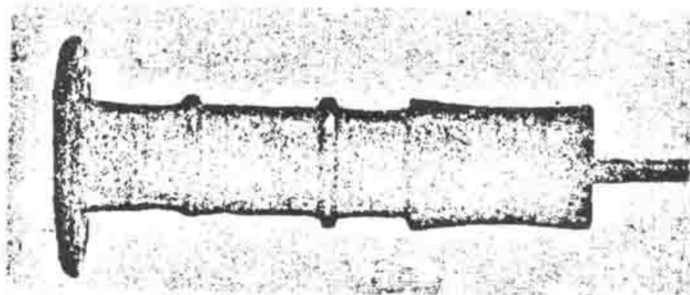
الف ــ مرحله برشته کردن سنگ $2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$

ب ــ مرحله‌اکسیداسیون‌واحیایی‌با مقدار دیگری‌سنگ‌معدن $2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$

هم اکنون طرحهای بزرگی جهت استخراج و ذوب مس در کرمان در حال اجرا است.

۵ـ ذوب آهن

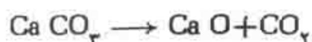
آهن یکی از فلزاتی است که از قدیم شناخته شده و با وجود گذشت قرنها هنوز هم از نظر کاربردهای صنعت در درجه اول اهمیت قرار دارد . در کشور ما از زمان‌های بسیار قدیم آهن را تهیه می‌کردند و مورد استفاده قرار می‌دادند . عکس زیر یک شمشیر فولادی را که در کوههای زاگرس درمنطقه‌لرستان کشف شده‌است نشان می‌دهد . مطالعات انجام شده می‌رساند که این شمشیر در بیش از سه هزار سال پیش ساخته شده است .



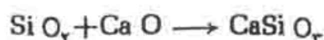
از سنگ‌های‌معدن مرغوب و قابل استفاده آهن یکی هماتیت (Hematite) یا Fe_2O_3 و دیگری ماگنتیت (Magnetite) یا Fe_3O_4 است‌که آن را اکسید آهن مغناطیسی‌نیزمینامند .

این اکسیدها را درکوره‌ای که به‌خاطرارتفاع‌زیادش کوره بلند نامیده شده‌است ، به‌وسیله ذغال کک احیا می‌کنند . (شکل کوره بلند در صفحهٔ ۱۴۰ می‌باشد)

واکنش‌های درون‌کوره بلند - در عمل مخلوطی از سنگ معدن (معمولا" هماتیت) و ذغال کک و ماده‌ای به‌نام‌کمک‌ذوب (Flux) را ازقسمت بالا وارد کوره می‌کنند . چون اغلب ناخالصی سنگ معدن از جنس سیلیس است که به‌سختی ذوب می‌شود ، کمک ذوب را از جنس کربنات کلسیم انتخاب می‌کنند تا اکسید کلسیم حاصل از تجزیه آن با سیلیس ترکیب شود و سیلیکات کلسیم تولید نماید . ماده اخیر خیلی آسان‌تر از سیلیس ذوب می‌شود .



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$



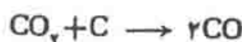
$$SiO_2 + CaO \longrightarrow CaSiO_3$$

از قسمت پائین کوره هوای گرم می‌دمند . کربن (کک) موجود در قسمت پائین کوره با اکسیژن هوا می‌سوزد و دی‌اکسید کربن همراه با گرمای زیاد تولید می‌نماید .



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

دی اکسید کربن ضمن عبور از لایه‌های کک احیا می‌شود و به منوکسید کربن تبدیل می‌گردد .



$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

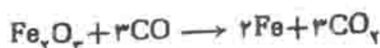
تولید صفحات ضخیم

شمش ریزی

ریخته‌گری

مراحل تهیه فولاد و

اکسید آهن که اکنون گداخته شده به‌طور عمده به‌وسیله منواکسید کربن احیا می‌شود . درنتیجه این عمل آهن تولید می‌شود .

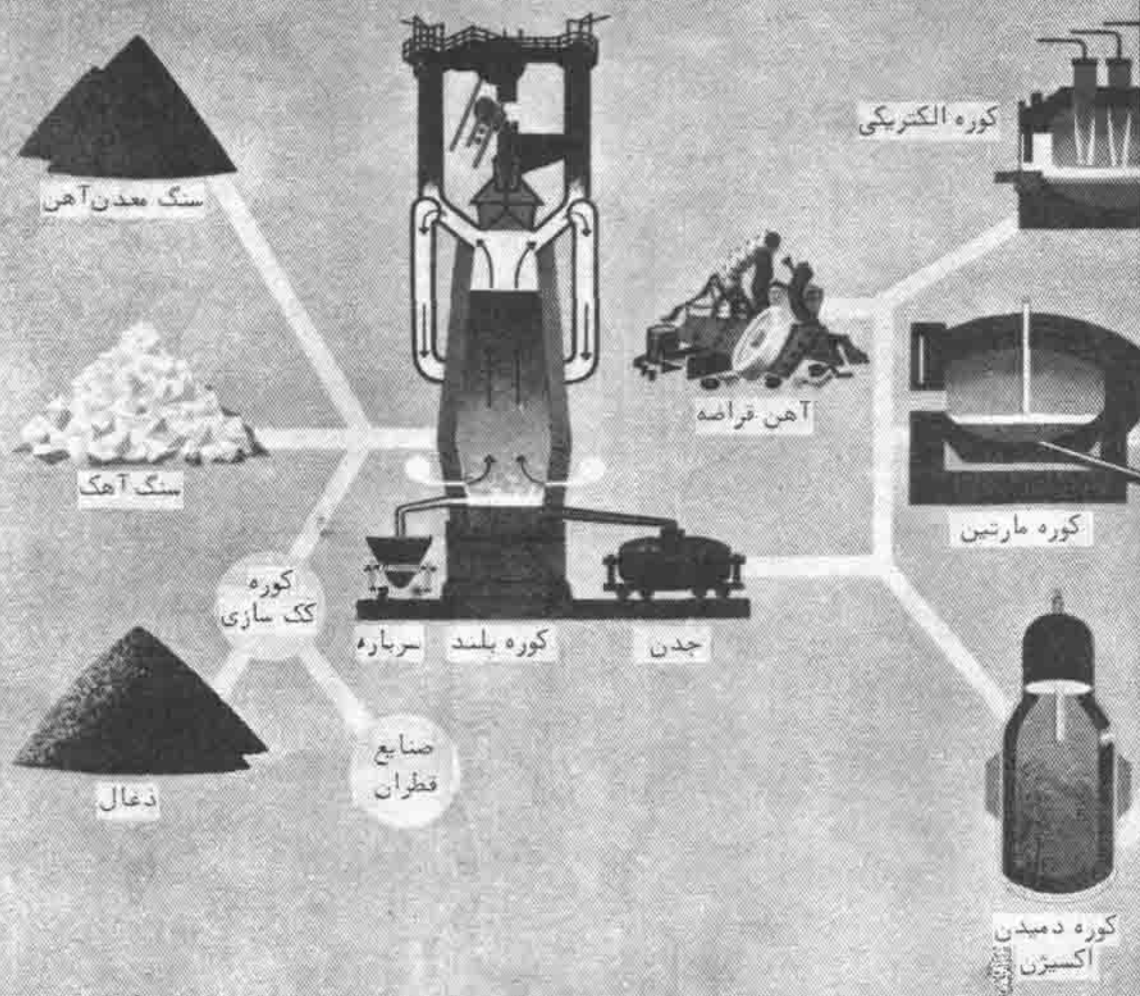


$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

برای احیای اکسید آهن در کوره بلند می‌توان از گاز طبیعی نفت که ترکیبی از کربن و ئیدروژن است ، استفاده کرد . درایران‌نیز طرحهایی به‌منظور تاسیس کوره‌های ذوب‌آهن گازی در جریان است .

چدن

محصول کوره بلند چدن است که به‌صورت مذاب در قسمت پایین کوره جمع می‌شود . چدن آهنی است که بین ۳ تا ۵ درصد کربن دارد و علاوه بر آن مقداری ناخالصی‌های دیگر



برخی فرآورده‌های آن

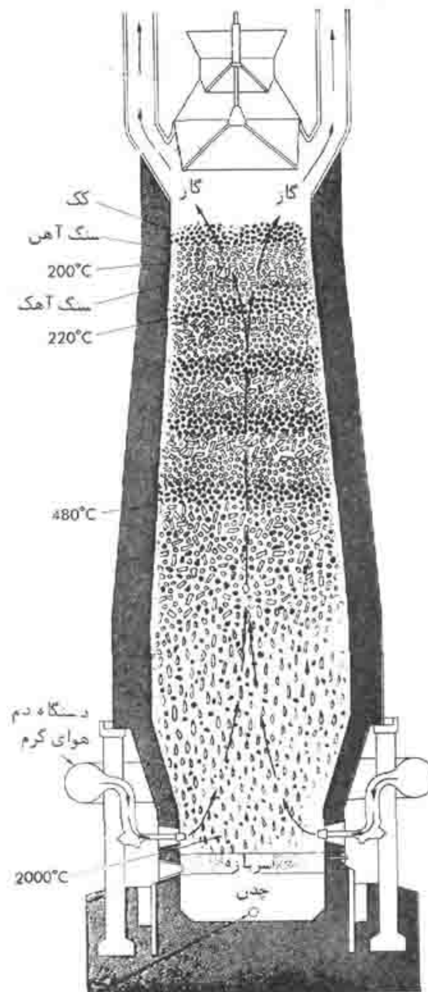
نیزهمراه‌دارد . سیلیکات‌کلسیم و بسیاری از ناخالصی‌های دیگر موجود درسنگ‌معدن به‌صورت (سرباره) مایع و کف مانندی در سطح چدن مذاب جمع‌آوری می‌شود . چدن و سرباره را از مجراهای جداگانه‌ای در قسمت پائین کوره خارج می‌کنند .

تهیه فولاد وکاربردهـای آن

چدن معمولا" در صنعت مصرف چندانی ندارد و بیشترآهن جهان به‌صورت فولاد به مصرف می‌رسد . تفاوت فولاد و چدن بیشتر مربوط به مقدار کربن آنهاست .

بنابراین به‌طور ساده می‌توان گفت که اگر مقداری از کربن موجود در چدن را به‌صورتی جدا کنیم به فولاد می‌رسیم .

مهمترین روشهای تبدیل چدن به فولاد به قرار زیر است .



کورهٔ بلند

۱- روش .L.D .

در این روش چدن مذاب را در تبدیل‌کننده‌های مخصوص مطابق‌شکل می‌ریزند و درآن اکسیژن می‌دمند تا مقداری از کربن آن بسوزد و از بین برود .

بیشترین حسن این روش ، سرعت عمل آن است .

۲- روش‌کوره باز (Open Hearth Process) یا روش مارتن (Martin)

تهیه فولاد برحسب این روش خیلی کندتر از روش قبلی است . در این‌جا برای از بین بردن کربن اضافی ، از آهن‌های قراضه که اغلب به‌صورت آهن زنگ‌زده (آهن و اکسید آهن) است استفاده می‌کنند .

به همین علت این روش به پاکیزه کردن محیط زیست ما نیز کمک می‌کند . در این روش ،



اکسید آهن باعث اکسید شدن مقداری از کربن چدن می‌شود. برای آنکه ناخالصی‌های دیگر نیز تا اندازه‌ای گرفته شود، به آن مقداری کربنات کلسیم اضافه می‌کنند، تا با ناخالصی‌ها ترکیب شود و به‌صورت "سرباره" در سطح فلز جمع شود.

۳- روش الکتریکی- این روش معمولا" برای تهیه فولادهای معمولی وضد زنگ (**Stainless steel**) به‌کار می‌رود. در این روش نیز آهن‌های قراضه مصرف می‌شود. از جریان برق فقط برای گرم کردن کوره و ایجاد شرایط مناسب و کنترل شده استفاده می‌شود.

آب دادن فولاد - اگر فولاد را گرم کرده و به‌طور ناگهانی سرد کنیم، ترکیب خاصی از آهن و کربن که دردمای بالا تولید شده است فرصت تجزیه‌شدن پیدا نمی‌کند و در نتیجه شبکه بلوری ویژه‌ای در فولاد ایجاد می‌کند که باعث می‌شود فولاد سخت و در عین حال شکننده باشد. این عمل را آب دادن فولاد می‌نامند. هرگاه تیغه فولادی را که به دمای بالائی رسیده به ملایمت سرد کنند ترکیب آهن و کربن نامبرده تجزیه شده و فولاد نسبتا" مرغوب و نرم بدست میآید.

کارخانه ذوب‌آهن اصفهان :

کارخانه استخراج آهن را به‌علت گستردگی‌فعالیت‌هاونیازهای فراوان نمی‌توان به‌آسانی تأسیس کرد. می‌دانید که داشتن کارخانه ذوب آهن یکی از آرزوهای دیرینه ملت ایران بوده است.

برای تاسیس کارخانه ذوب آهن ابتدا باید محل مناسبی را در نظر می‌گرفتند. برای این

منظور محلی در نزدیکی اصفهان انتخاب شد. برخی عوامل مهم را که باعث انتخاب محل مذکور گردید، می‌توان به این صورت بیان کرد.

۱ ـ کارخانه ذوب آهن برای خنک کردن دستگاهها و بسیاری مصارف دیگر نیاز به مقدار زیادی آب دارد وجود رودخانه زاینده رود در نزدیکی محل می‌تواند برای این منظور مفیدواقع شود.

برای آن که بتوان از آب این رودخانه به‌طور دائم و منظم استفاده کرد، سد زاینده‌رود بر روی آن احداث شده است.

۲ ـ ذغال مورد نیاز کارخانه در حال حاضر بیشتر از معادن کرمان و معدن سنگرود در نزدیکی لوشان تامین می‌شود. برای انتقال ذغال سنگ به کارخانه یک رشته راه‌آهن کشیده شده است.

۳ ـ گفته شدکه در کارخانه ذوب آهن مقدار قابل توجهی کربنات کلسیم مصرف می‌شود. وجود یک معدن مرغوب دولومیت[1] در نزدیکی محل کارخانه عامل دیگری برای این انتخاب بوده است.

۴ ـ سنگ معدن مصرفی کارخانه بیشتر از معدن چغارت در نزدیکی بافق یزد به کارخانه حمل می‌شود. این سنگ معدن نیز به وسیله راه‌آهن به محل کارخانه حمل می‌شود.

۵ ـ چون آهن تولیدشده در داخل کشور مصرف می‌شود[2]، انتخاب شهر اصفهان که تقریبا در مرکز کشور قرار گرفته است، مناسب می‌باشد.

درکارخانه ذوب آهن اصفهان، ذغال سنگ درمحل کارخانه به کک تبدیل می‌شود. سنگ معدن نیز همان طور که گفته شد از معدن چغارت به کارخانه حمل می‌شود. دراین کارخانه به جای کربنات کلسیم از دولومیت استفاده می‌کنند. حجم مفیدکوره بلنددر این کارخانه ۱۰۳۳ مترمکعب[3] و ارتفاع کل کوره و دستگاههای وابسته به آن ازسطح زمین تا بلندترین نقطه ۶۲ متر و ارتفاع خود کوره در حدود ۲۹ متر است. در این کارخانه از سرباره مذاب که از کوره خارج می‌شود برای تهیه سیمان استفاده می‌کنند. تقریبا نیمی از گازهای حاصل از کوره بلند که تا حدودی قابل سوختن می‌باشد، برای گرم کردن هوای مصرفی درخودکوره مصرف می‌شودو بقیه در سایرقسمت‌های کارخانه به مصرف می‌رسد.

---

۱ ـ دولومیت کربنات مضاعف کلسیم و منیزیم است.

۲ ـ در حال حاضر طرحهایی در دست مطالعه است که بخشی از فولاد استخراج شده در ایران به کشورهای خارجی صادر شود.

۳ ـ این مشخصات از مجله‌های پولاد ایران گرفته شده است.

پرسش و تمرین :

۱ ــ چرا عنصرهای شماره ۲۱ تا ۳۰ را در یک‌دسته تحت‌نام عناصرواسطه (انتقالی) مطالعه کرده‌ایم ؟

۲ ــ چه خصوصیاتی از عنصرهای واسطه باعث شده است که آنها را فلز بدانیم ؟

۳ ــ درفصل اول‌کتاب شیمی‌سال اول آمده‌است‌که بر اثر حرارت دادن دی‌کرومات‌آمونیم گازی تولید می‌شود و ماده سبز رنگی بر جای می‌ماند (آزمایش آتش‌فشان) .هر گاه این گاز، نیتروژن‌و ماده سبز رنگ باقی مانده را تری اکسید کروم(Cr_2O_3) بدانیم ،معادله واکنش انجام یافته را بنویسید .

۴ ــ یکی‌از سنگ‌های معدن کروم ،کرمیت آهن $Cr_2O_3 \cdot FeO$ است .از احیای این سنگ معدن به وسیله آلومینیوم ،آلیاژی به نام فرو کروم تهیه می‌کنند .معادله واکنش را بنویسید .

۵ ــ ۱/۲۵ گرم‌کات کبود $CuSO_4 \cdot 5H_2O$را درآب حل‌کرده‌ایم وحجم‌محلول‌را به 100^{cc} رسانیده‌ایم .حساب‌کنید برای تشکیل کامل رسوب از20^{cc} این‌محلول چه حجم سود دسی‌نرمال لازم است .

۶ ــ یکی‌از سنگ‌های معدنی‌آهن ماگنیتیت (Fe_3O_4)است .چه مقدار از این سنگ معدن‌به صورت خالص برای تهیه یک تن چدن ۹۵% لازم است .

۷ ــ در استخراج آهن از سنگ معدن آن چگونه ناخالصی سیلیسی را می‌گیرند ؟

۸ ــ اگر ناخالصی موجود در سنگ معدن آهن بیشتر ازنوع کربنات کلسیم باشد ، چگونه می‌توان آن را هنگام استخراج گرفت ؟

۹ ــ در صورتی که $\frac{1}{5}$ حجم هوا را اکسیژن فرض کنیم ،

الف ــ چندمترمکعب هوا برای‌تبدیل ۹۰۰ کیلوگرم‌کک (دارای۸۵درصدکربن) درکوره‌بلند به منوکسید کربن لازم است ؟

ب ــ وزن منوکسید کربن تولید شده را حساب کنید .

پ ــ با این مقدار منوکسید کربن چه مقدار هماتیت ۹۰درصد را می‌توان احیا کرد ؟

وزن حجمی برخی جامدات، مایعات و گازها
(با گرم بر سانتیمتر مکعب)

ماده	وزن حجمی	ماده	وزن حجمی
فلز پلاتین	۲۱/۴	فلز آهن	۷/۸
فلز طلا	۱۹/۳	فلز آلومینیم	۲/۷
فلز جیوه	۱۳/۶	فلز لیتیم	۰/۵۳
فلز سرب	۱۱/۳	ید	۴/۹
فلز نقره	۱۰/۵	تترا کلرید کربن	۱/۶
فلز مس	۸/۹	آب	۱/۰۰
یخ	۰/۶۲	ئیدروژن‌مایع(در٪۲۵۳−)	۰/۰۷
تولوئن	۰/۸۶	گاز دی اکسید کربن	$۱/۸\times ۱۰^{-۳}$
نفت‌سفید درحدود	۰/۷۲	گاز اکسیژن	$۱/۳\times ۱۰^{-۳}$
الکل‌چوب (متانول)	۰/۷۹	گاز نیتروژن	$۱/۲\times ۱۰^{-۳}$
چوب	۰/۶تا۰/۹	هوا در حدود	$۱/۳\times ۱۰^{-۳}$
چوب پنبه	۰/۲۲تا۰/۲۶	گاز ئیدروژن	$۸/۴\times ۱۰^{-۵}$
کربن (گرافیت)	۲/۲۶		
کربن (الماس)	۳/۵۱		
گوگرد	۲/۰۷		

جدول انرژی پیوند

نوع پیوند	انرژی پیوند کیلوکالری برمول	نوع پیوند	انرژی پیوند کیلو کالری‌برمول
H-H	۱۰۴	F-F	۳۷
O=O	۱۱۹	Cl-Cl	۵۸
O-H	۱۱۰	Br-Br	۴۶
C-H	۹۸	I-I	۳۶
N-H	۹۳	H-F	۱۳۴/۵
C-C	۸۳	H-Cl	۱۰۳
C-O	۸۵/۵	H-Br	۷۸/۵
S-H	۸۳	H-I	۷۱/۵
P-H	۷۶	C=O منوکسیدکربن	۲۵۶
N≡N	۲۲۵	C=O دی‌اکسیدکربن	۱۹۲
N-N	۳۹	N-O	۵۳
O-O	۳۵	پیونددرگاز NO	۱۵۰
S-S	۵۴		

جدول انرژیهای یونیزاسیون متوالی بیست عنصر اول جدول تناوبی

(K Cal / mole کیلو کالری بر مول)

عدد اتمی	علامت شیمیایی	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	E_{15}	E_{16}	E_{17}	E_{18}	E_{19}	E_{20}	آرایش الکترونی عنصر
۱	H	۳۱۴																				$1S^1$
۲	He	۵۶۷	۱۲۵۴																			$1S^2$
۳	Li	۱۲۵	۱۷۴۴	۲۸۲۲																		$1S^2 2S^1$
۴	Be	۲۱۴	۴۲۰	۳۵۵۰	۵۰۲۰																	$1S^2 2S^2$
۵	B	۱۹۱	۵۷۹	۸۷۴	۵۹۸۳	۷۸۴۵																$1S^2 2S^2 2P^1$
۶	C	۲۶۱	۵۶۳	۱۱۰۵	۱۴۷۸	۹۰۴۴	۱۱۲۹۷															$1S^2 2S^2 2P^2$
۷	N	۳۳۴	۶۸۳	۱۰۹۳	۱۷۸۷	۲۲۵۵	۱۲۷۲۹	۱۵۳۸۱														$1S^2 2S^2 2P^3$
۸	O	۳۱۴	۸۰۹	۱۲۶۶	۱۷۸۵	۲۶۲۷	۳۱۸۵	۱۷۰۲۸	۲۰۰۹۴													$1S^2 2S^2 2P^4$
۹	F	۴۰۱	۸۰۵	۱۴۴۶	۲۰۰۹	۲۶۳۳	۳۶۲۳	۴۲۷۱	۲۱۹۹۷	۲۵۴۳۷												$1S^2 2S^2 2P^5$
۱۰	Ne	۴۹۸	۹۴۳	۱۴۶۲	۲۲۳۹	۲۹۱۰	۳۶۴۱	۴۷۸۰	۵۵۱۴	۲۷۵۷۵	۳۱۴۱۰											$1S^2 2S^2 2P^6$
۱۱	Na	۱۱۸	۱۰۹۱	۱۶۵۱	۲۲۸۱	۳۱۹۲	۳۹۶۹	۴۸۰۸	۶۰۹۲	۶۹۱۳	۳۳۷۸۵	۳۸۰۱۷										$1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$
۱۲	Mg	۱۷۵	۳۴۶	۱۸۴۷	۲۵۱۸	۳۲۵۶	۴۳۰۱	۵۱۸۶	۶۱۳۲	۷۵۶۱	۸۴۷۵	۴۰۶۱۰	۴۵۲۵۸									$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2$
۱۳	Al	۱۳۶	۴۳۴	۶۵۵	۲۷۶۵	۳۵۴۴	۴۳۹۱	۵۵۶۷	۶۵۵۸	۷۶۱۴	۹۱۷۸	۱۰۱۹۳	۴۸۱۰۱	۵۳۱۳۰								$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$
۱۴	Si	۱۸۷	۳۷۶	۷۷۳	۱۰۴۰	۳۸۴۴	۴۷۲۷	۵۶۷۳	۶۹۶۴	۸۰۹۴	۹۲۴۷	۱۰۹۷۷	۱۲۰۷۲	۵۶۱۹۷	۶۱۶۳۹							$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$
۱۵	P	۲۴۰	۴۵۴	۶۹۶	۱۱۸۵	۱۴۹۹	۵۰۷۳	۶۰۶۵	۷۱۲۶	۸۵۵۵	۹۷۷۷	۱۱۰۴۶	۱۲۹۵۶	۱۴۱۰۸	۶۴۹۵۸	۷۰۷۸۷						$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$
۱۶	S	۲۳۸	۵۳۷	۸۰۲	۱۰۹۱	۱۶۷۶	۲۰۲۹	۶۴۵۷	۷۵۶۴	۸۷۴۰	۱۰۳۰۸	۱۱۶۲۲	۱۳۰۲۰	۱۵۰۲۶	۱۶۳۰۶	۷۴۳۴۱	۸۰۵۷۲					$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$
۱۷	Cl	۲۹۷	۵۴۹	۹۱۳	۱۲۳۱	۱۵۶۳	۲۲۳۷	۲۶۲۹	۸۰۲۵	۹۲۲۴	۱۰۴۹۲	۱۲۱۹۹	۱۳۶۲۸	۱۵۱۲۷	۱۷۲۷۲	۱۸۶۵۶	۸۴۳۵۳	۹۰۹۹۴				$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^5$
۱۸	Ar	۳۶۲	۶۳۶	۹۳۹	۱۳۷۹	۱۷۳۰	۲۰۹۸	۲۸۵۹	۳۲۹۸	۹۷۳۱	۱۱۰۲۳	۱۲۴۰۶	۱۴۲۵۱	۱۵۸۱۹	۱۷۴۱۰	۱۹۶۹۳	۲۱۱۶۹	۹۵۰۰۷	۱۰۲۰۶۴			$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$
۱۹	K	۹۹	۷۲۹	۱۰۵۴	۱۴۰۴	۱۹۰۵	۲۳۰۶	۲۶۹۸	۳۵۵۱	۴۰۳۶	۱۱۵۹۹	۱۳۰۰۶	۱۴۵۰۵	۱۶۴۶۵	۱۸۱۴۸	۱۹۸۵۵	۲۲۳۲۲	۲۳۸۴۴	۱۰۶۳۰۷	۱۱۳۷۵۵		$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^1$
۲۰	Ca	۱۴۱	۲۷۲	۱۱۱۴	۱۵۴۷	۱۹۴۶	۲۴۹۰	۲۹۲۹	۳۳۹۰	۴۳۳۵	۴۸۶۶	۱۳۶۲۸	۱۵۱۲۷	۱۶۷۴۲	۱۸۸۱۷	۲۰۶۳۹	۲۲۴۶۰	۲۵۰۶۶	۲۶۶۸۰	۱۱۸۲۷۵	۱۲۶۱۱۵	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2$

جدول الکترونگاتیوی عناصر

H 2.1
Li 1.0 Be 1.5
Na 0.9 Mg 1.2
K 0.8 Ca 1.0 Sc 1.3 Ti 1.6 V 1.6 Cr 1.6 Mn 1.5 Fe 1.8 Co 1.8 Ni 1.8 Cu 1.9 Zn 1.6 Ga 1.6 Ge 1.8 As 2.0 Se 2.4 Br 2.8
Rb 0.8 Sr 1.0 Y 1.2 Zr 1.4 Nb 1.6 Mo 1.8 Tc 1.9 Ru 2.2 Rh 2.2 Pd 2.2 Ag 1.9 Cd 1.7 In 1.7 Sn 1.8 Sb 1.9 Te 2.1 I 2.5
Cs 0.7 Ba 0.9 La 1.1 Hf 1.3 Ta 1.5 W 1.7 Re 1.9 Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.2 Au 2.4 Hg 1.9 Tl 1.8 Pb 1.8 Bi 1.9 Po 2.0 At 2.2
Fr 0.7 Ra 0.9 Ac 1.1
B 2.0 C 2.5 N 3.0 O 3.5 F 4.0
Al 1.5 Si 1.8 P 2.1 S 2.5 Cl 3.0

0 1 2 3 4

جدول تناوبی عناصر

دورهٔ تناوب	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	چگونگی پرشدن اربیتالها
$n=1$	1 H 1.00																	2 He 4.00	1s
$n=2$	3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.8	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.0	10 Ne 20.2	2s2p
$n=3$	11 Na 23.0	12 Mg 24.3	عناصر واسطه										13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9	3s3p
$n=4$	19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8	4s3d4p
$n=5$	37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	5s4d5p
$n=6$	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 See × Below	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	6s4f5d6p
$n=7$	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 See ×× Below	104 Ku 260	105 *														7s5f6d7p

$n=6$	×	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	4f
$n=7$	××	89 Ac (227)	90 Th (232.0)	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)	5f

جدول علامات اختصاری و اوزان اتمی تقریبی عناصر به ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۱	ئیدروژن	H	۱	۲۹	مس	Cu	۶۳/۵
۲	هلیم	He	۴	۳۰	روی	Zn	۶۵
۳	لیتیم	Li	۷	۳۱	گالیم	Ga	۶۹/۵
۴	بریلیم	Be	۹	۳۲	ژرمانیم	Ge	۷۲/۵
۵	بر	B	۱۱	۳۳	ارسنیک	As	۷۵
۶	کربن	C	۱۲	۳۴	سلنیم	Se	۷۹
۷	نیتروژن	N	۱۴	۳۵	برم	Br	۸۰
۸	اکسیژن	O	۱۶	۳۶	کریپتون	Kr	۸۳/۵
۹	فلوئور	F	۱۹	۳۷	روبیدیم	Rb	۸۵/۵
۱۰	نئون	Ne	۲۰	۳۸	استرنسیم	Sr	۸۷/۵
۱۱	سدیم	Na	۲۳	۳۹	ایتریم	Y	۸۹
۱۲	منیزیم	Mg	۲۴	۴۰	زیرکونیم	Zr	۹۱
۱۳	آلومینیم	Al	۲۷	۴۱	نیوبیم	Nb	۹۳
۱۴	سیلیسیم	Si	۲۸	۴۲	مولیبدن	Mo	۹۶
۱۵	فسفر	P	۳۱	۴۳	تکنسیم	Tc	۹۹*
۱۶	گوگرد	S	۳۲	۴۴	روتنیم	Ru	۱۰۱
۱۷	کلر	Cl	۳۵/۵	۴۵	رودیم	Rh	۱۰۳
۱۸	آرگن	Ar	۴۰	۴۶	پالادیم	Pd	۱۰۶/۵
۱۹	پتاسیم	K	۳۹	۴۷	نقره	Ag	۱۰۸
۲۰	کلسیم	Ca	۴۰	۴۸	کادمیم	Cd	۱۱۲/۵
۲۱	اسکاندیم	Sc	۴۵	۴۹	اندیم	In	۱۱۴/۵
۲۲	تیتانیم	Ti	۴۷	۵۰	قلع	Sn	۱۱۸/۵
۲۳	وانادیم	V	۵۱	۵۱	انتیموان	Sb	۱۲۱/۵
۲۴	کروم	Cr	۵۲	۵۲	تلور	Te	۱۲۷/۵
۲۵	منگنز	Mn	۵۵	۵۳	ید	I	۱۲۷
۲۶	آهن	Fe	۵۶	۵۴	گزنون	Xe	۱۳۱
۲۷	کبالت	Co	۵۹	۵۵	سزیم	Cs	۱۳۳
۲۸	نیکل	Ni	۵۸/۵	۵۶	باریم	Ba	۱۳۷

جدول علامات اختصاری واوزان اتمی تقریبی عناصر به‌ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی	عدد اتمی	نام عنصر	علامت عنصر	وزن اتمی
۵۷	لانتانم	La	۱۳۹	۸۱	تالیم	Tl	۲۰۴
۵۸	سریم	Ce	۱۴۰	۸۲	سرب	Pb	۲۰۷
۵۹	براسئودیمیم	Pr	۱۴۱	۸۳	بیسموت	Bi	۲۰۹
۶۰	نئودیمیم	Nd	۱۴۴	۸۴	پولولیم	Po	۲۱۰
۶۱	پرومتیم	Pm	۱۴۷	۸۵	استاتین	At	۲۱۰*
۶۲	ساماریم	Sm	۱۵۰/۵	۸۶	رادون	Rn	۲۲۲*
۶۳	اروپیم	Eu	۱۵۲	۸۷	فرانسیم	Fr	۲۲۳*
۶۴	گادولینیم	Gd	۱۵۷	۸۸	رادیم	Ra	۲۲۶*
۶۵	تربیم	Tb	۱۵۹	۸۹	آکتینیم	Ac	۲۲۷*
۶۶	دیسپرونیم	Dy	۱۶۲/۵	۹۰	توریم	Th	۲۳۲
۶۷	هولمیم	Ho	۱۶۵	۹۱	پروتاکتینیم	Pa	۲۳۱*
۶۸	اربیم	Er	۱۶۷	۹۲	اورانیم	U	۲۳۸
۶۹	تولیم	Tm	۱۶۹	۹۳	نپتونیم	Np	۲۳۷*
۷۰	ایتربیم	Yb	۱۷۳	۹۴	پلوتونیم	Pu	۲۴۲*
۷۱	لوتسیم	Lu	۱۷۵	۹۵	امریسیم	Am	۲۴۳*
۷۲	هافنیم	Hf	۱۷۸/۵	۹۶	کوریم	Cm	۲۴۷*
۷۳	تانتال	Ta	۱۸۱	۹۷	برکلیم	Bk	۲۴۹*
۷۴	تنگستن	W	۱۸۴	۹۸	کالیفورنیم	Cf	۲۵۱*
۷۵	رنیم	Re	۱۸۶	۹۹	اینشتینیم	Es	۲۵۴*
۷۶	اسمیم	Os	۱۹۰	۱۰۰	فرمیم	Fm	۲۵۳*
۷۷	ایریدیم	Ir	۱۹۲	۱۰۱	مندلویم	Md	۲۵۶*
۷۸	پلاتین	Pt	۱۹۵	۱۰۲	نوبلیم	No	۲۵۴*
۷۹	طلا	Au	۱۹۷	۱۰۳	لاورانسیم	Lw	۲۵۷*
۸۰	جیوه	Hg	۲۰۰/۵	۱۰۴	کورچاتوویم	Ku	۲۶۴*

اوزان اتمی عناصری که به علامت * مشخص شده مربوط به فراوانترین یا باثبات‌ترین ایزوتوپهای آن عنصر است .

مآخذ

در تألیف این کتاب اضافه بر توجه به‌تئوریهای آموزشی و هدفهای رفتاری از برخی نظریات ، مفاهیم، آزمایشها، تمرینها و شکلهای کتابهای زیر استفاده شده است :

۱ — Investigating Chemistry : Davies, Denial, Locke, Reay
1973, Heinemann Educational Books

۲ — Chemistry : Garrett, Richardson, Montague
1966, Ginn and Company.

۳ ــ طرح آموزش شیمی :
Chemistry An Investigative Approach : Cotton, Darlington, Lynch
1973, Houghton Mifflin Co.

۴ ـ Chemistry An Investigative Approach : Cotton, Lynch
1968, Houghton Mifflin Co.

۵ــ کتابهای طرح آموزش شیمی نافیلد
Nuffield Chemistry Project :
1971. Longman and Penguin

۶ — Foundations of Chemistry : Toom, Ellis, Brodkin.
1968, Holt, Ringhart and Winston Inc.

۷ ــ طرح آموزش شیمی :
Chemistry: Experiments and Principles : O'Connor,
Davis Haenisch, MacNab, McCleuan
1968, Raytheon Education Co.

۸ــ طرح آموزش شیمی :
Chemistry An Experimental Science :
Chem Study (Chemical Educational Material Study) :
Freeman and Company.

این کتاب توسط احمد خواجه نصیر طوسی به زبان فارسی برگردانده شده که "شیمی علم آزمایشی" نام گرفته است و از انتشارات فرانکلین می‌باشد. از مفاهیم این کتاب و کتاب آزمایشگاه آن نیز برای تألیف کتاب "شیمی دانشسرای راهنمایی" که توسط احمد خواجه نصیر طوسی تألیف شده، استفاده شده است. این کتاب نیز از انتشارات فرانکلین است.

۹ــ Chemistry : Choppin, Jaff, Summerlin, Jackson
1970 Silver Burdett Company

۱۰ــ Chemistry A Modern Course : Smoot, Price, Barrett
1968, Charles E. Merrill Co.

۱۱ــ Modern Chemistry : Metcalfe, Williams, Castka
1970 Holt Rinehart and Winston Inc.

این کتاب تحت نام "شیمی مدرن" توسط احمد رضا قلی‌زاده به فارسی برگردانده شده و توسط انتشارات امیرکبیر منتشر شده است.

۱۲ــ Chemistry by Concept : Spiers, Stebbens
1973, Heinemann Educational Books Ltd.

۱۳ــ طرح آموزش شیمی
Chemistry, Experimental Foundations : Parry, Steiner, Tellefsen, Diets
1970, Prentice Hall Inc.

۱۴ــ طرح آموزش علوم فیزیکی
Interaction of Matter and Energy: Abraham, Balch, Chaney, Rohrbauch
1968, Rand Mcnally & Company

۱۵ــ An Introduction to Modern Chemistry : D. Abbott
1972, Hulton Educational Publications

۱۶ــ New UNESCO Source Book for Science Teaching
1973, UNESCO

۱۷ــ طرح آموزش شیمی
(C.B.A.) Chemical Systems :
Chemical Bond Approach
1964, McGraw-Hill Book Company

۱۸ــ طرح آموزش علوم فیزیکی
An Approach to Physical Science :
1969, John Wiley & Sons, Inc.

۱۹ــ Chemistry Takes Shape, Book 3 : Johnstone, Morrison
1970 Heinnemann Educational Books Ltd.

۲۰ــ Chemistry A Structural View : Stranks, Heffernan
Dow, McTigue, Withers.
1964 Melbourne University Press, Australia.

۲۱ــ Chemistry Magic : Swezey, 1957, Nicolas Kaye Ltd.

۲۲ — Modern Principles of Chemistry : Dorin
1971, Colledge Entrance Book Company

۲۳ـ طرح آموزش علوم فیزیکی
Introductory Physical Science (IPS) :
Schajm, Cross, Abeg, Dodge, Walter.
1972, Prentice — Hall Inc.

۲۴ — Chemistry : Sienco & Plane :
1971, McGraw Hill Inc.

۲۵ — Chemistry *Introduction* to Matter : Thomson
1973, Addison Wesley Company

۲۶ — Understanding Chemistry : Pimentel, Spratley
1971 Holden Day Inc.

۲۷ — Chemistry For Changing Times : J. W. Hill
1975, Burgess Publishing Company

۲۸ — Chemistry, A Conceptual Approach: Mortimer

۲۹ـ برخی انتشارات شرکت ملی نفت ایران

۳۰ـ برخی انتشارات سازمان ملی حفاظت محیط زیست.



